[12] CORONAPHEN

Theoretische und experimentelle Untersuchungen

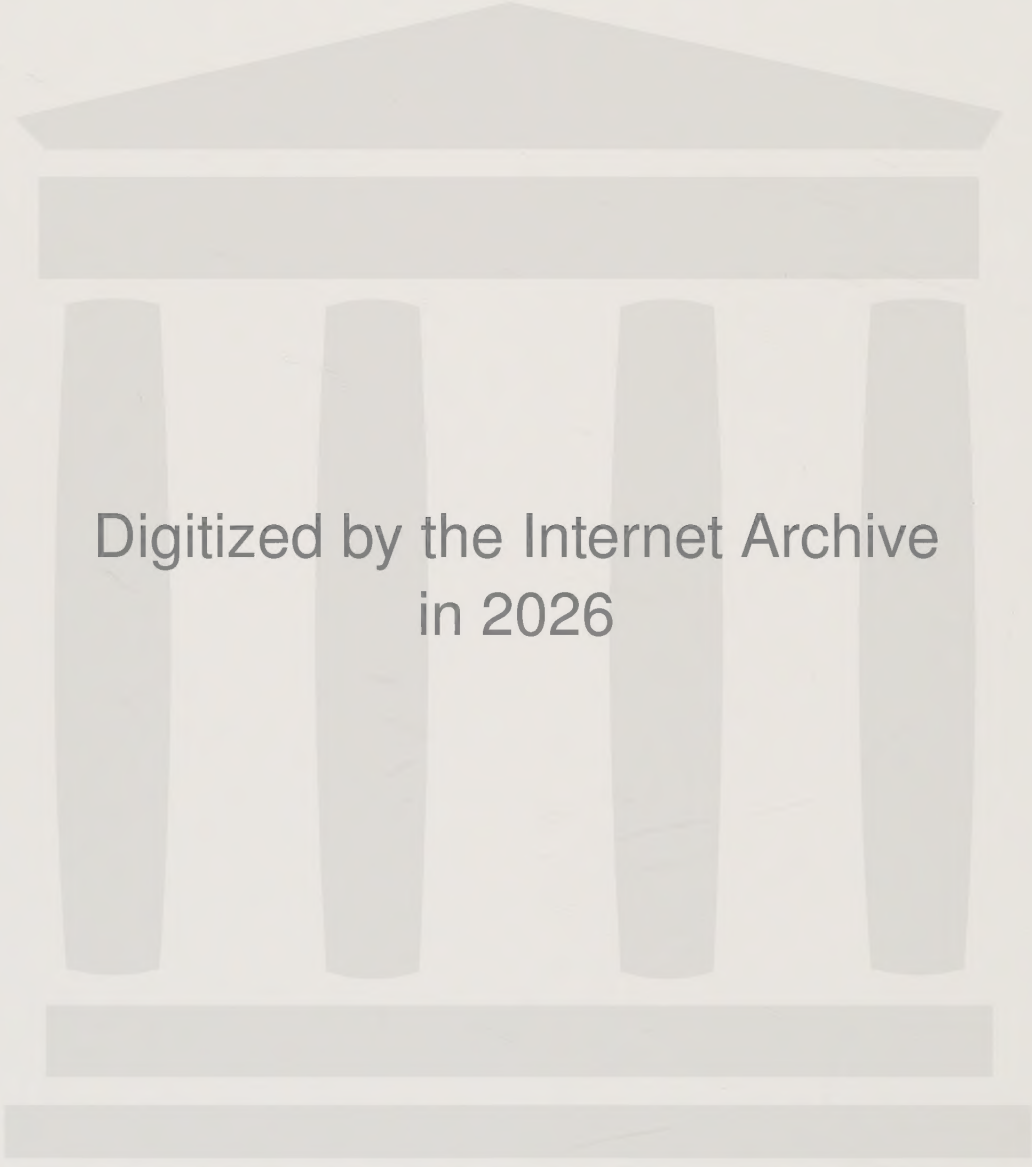
Inauguraldissertation
der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von
Peter Baumgartner
von Oensingen/SO

Von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag von Herrn Prof. Dr. R. Signer angenommen

Bern, den 27. Mai 1971 Der Dekan: sig. Prof. Dr. K. Meyer

Hausdruckerei der CIBA-GEIGY AG, Basel
1971


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547616_0018

[12] CORONAPHEN

Theoretische und experimentelle Untersuchungen

Inauguraldissertation
der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von
Peter Baumgartner
von Oensingen/SO

Von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag von Herrn Prof. Dr. R. Signer angenommen

Bern, den 27. Mai 1971 Der Dekan: sig. Prof. Dr. K. Meyer

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

MEINEN LIEBEN ELTERN IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Jenny, möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen. Seine grosse Sachkenntnis, sein Optimismus und seine stete Hilfsbereitschaft haben die vorliegende Arbeit ganz entscheidend gefördert.

Ebenso danke ich Herrn Professor Dr. R. Signer für sein Interesse an der Entwicklung dieser Arbeit.

Der Direktion der CIBA-GEIGY AG, Basel, bin ich für die grosszügige Unterstützung ebenfalls zu grossem Dank verpflichtet.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

I.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG		1
II.	THEORETISCHE LOESUNG		3
	1.	Einleitung	3
	2.	Abschätzung der energetischen Verhältnisse	3
	2.1	Methode	3
	2.2	Diskussion der Ergebnisse	8
	3.	Berechnung von Bindungslängen	9
	3.1	Verfahren	9
	3.2	Diskussion der Ergebnisse	24
III.	VERSUCH EINER EXPERIMENTELLEN LOESUNG		26
	1.	Syntheseversuche zum Aufbau des [12]-Coronaphengerüstes	26
	2.	Die Photocyclisierung von Stilben zu Phenanthren und deren Anwendung in der Coronaphensynthese	29
	2.1	Grundlagen der Photochemie	29
	2.2	Die Photocyclisierung der Stilbene	31
	2.2.1	Einleitung	31
	2.2.2	Valenzisomerisierung von offenkettigen 1,3,5-Hexatrienen	32
	2.2.3	Mechanismus der photochemischen Cyclisierung der Stilbene	37
	2.3	Anwendung der oxidativen Photocyclisierung in der Coronaphensynthese	46
	2.3.1	Synthesewege	46
	2.3.2	Theoretisch mögliche Konkurrenz- und Nebenreaktionen	49
	3.	Modellversuch	54
	3.1	Synthese von 2,7-Di-styryl-9,10-dihydro-phenanthren	54

3.2	Oxidative Photocyclisierung von 2,7-Distyryl-9,10-dihydrophenanthren	60
4.	Versuche in der [12]Coronaphenreihe	63
4.1	NBS-Dehydrierungen an 9,10-Dihydrophenanthrensystemen	63
4.2	Versuche zur Synthese des [12]Coronaphengerüsts durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Hexahydro-[2^3](2,7)phenanthrenophan in CS_2	67
4.3	Synthese von [2^3](2,7) Phenanthrenophan	68
4.4	Synthese und Charakterisierung von [2^3]-(2,7) Phenanthrenophan-trien	69
4.5	Oxidative Photocyclisierung von [2^3](2,7) Phenanthreonophan-trien	75
4.6	Selektivität der Photocyclisierung	78
4.7	Thermische Dehydrierung von [2^3](2,7) Phenanthrenophan-trien	82
4.8	Oxidative Photocyclisierung von [2^6]-metacyclophan-hexaen	83
4.9	Charakterisierung von Phenanthreno-[10]-coronaphen	85
5.	Vorarbeiten für eine Alternativsynthese des [12]Coronaphengerüsts	88
5.1	Einleitung	88
5.2	Synthese von 3,8-Di-chlormethyl-4,7-phenanthrolin	89
5.2.1	Synthese von 3,8-Di-methyl-4,7-phenanthrolin	89
5.2.2	Synthese von 3,8-Di-acetoxymethyl-4,7-phenanthrolin	92
5.2.3	Synthese von 3,8-Di-hydroximethyl-4,7-phenanthrolin	94
5.2.4	Synthese von 3,8-Di-chlormethyl-4,7-phenanthrolin	95
5.3	Aufbau des makrocyclischen Grundgerüstes durch Wittig-Reaktion	96
5.4	Aufbau des Macrocyclus über eine Disulfonpyrolyse	97
5.4.1	Einleitung	97
5.4.2	Synthese von 6,7,19,20-Tetrahydro-2,15-dithia-[3^2](2,7)phenanthrenophan	99
5.4.3	Synthese von 6,7,19,20-Tetrahydro-2,15-dithia-[3^2](2,7)phenanthrenophan-bis-(S-dioxid)	99

5.4.4 Pyrolyse von 6,7,19,20-Tetrahydro-2,15-dithia-[3²](2,7)phenanthrenophan-bis-(S-dioxid) 100

5.4.5 Diskussion der Ergebnisse 103

IV. EXPERIMENTELLER TEIL 104

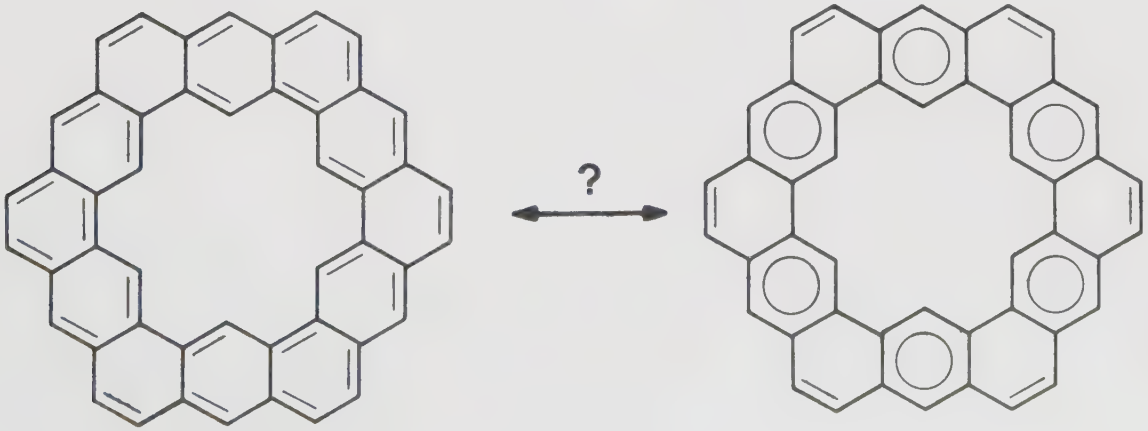
V. ZUSAMMENFASSUNG 117

VI. LITERATURVERZEICHNIS 119

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Untersuchungen auf dem Gebiet der Aromatizität haben in den letzten Jahrzehnten eine gewaltige Ausweitung erfahren. Die Komplexität dieses Gebietes und die Fülle an synthetischen Erfolgen und theoretischen Betrachtungen scheinen eine einfache Definition des Konzeptes der Aromatizität zu verunmöglichen. Der Charakter der Aromatizität wird besser erklärt durch eine Reihe von Eigenschaften, die bei sog. aromatischen Molekülen gefunden werden. Aus der Vielfalt der Eigenschaften bieten die erhöhte diamagnetische Suszeptibilität und charakteristische Verschiebungen in den NMR-Spektren die einfachsten und zuverlässigsten Klassifikationsmethoden. L. M. JACKMAN erkannte die Fähigkeit aromatischer Moleküle, einen induzierten Ringstrom zu erhalten. Dieser Beitrag zur Theorie der Aromatizität erwies sich als äusserst fruchtbar, vor allem weil er Anstrengungen stimulierte, die Eigenschaften neuer Systeme an dieser Definition zu prüfen.

Im Rahmen dieser Betrachtungen stellt die vorliegende Arbeit den Versuch dar, mit der Synthese eines neuartigen hochkondensierten Ringsystems, dem [12]Coronaphen, die Abgrenzung zwischen konkurrenzierender benzoider und nicht-benzoider annulenartiger Konjugation zu untersuchen.



Die Arbeit, die im Rahmen eines grösseren Forschungsprogramms über nicht-benzoide und gespannte aromatische Systeme durchgeführt wurde, knüpft an frühere Arbeiten von R. PETER und W. JENNY[1], R. PAIONI und W. JENNY[2] und K. BURRI und W. JENNY[3] an, und baut auf deren synthetischen Erfolgen auf.

Die Hückel'sche Definition der Aromatizität, die 4n + 2 π-Elektronen als Elektronenbesetzung eines planaren monocyclisch konjugierten Polyolefinsystems fordert, liefert einen weiteren wertvollen Test für die Aromatizität. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung kommt der Hückel'schen Definition besondere Bedeutung zu, weil sowohl für die benzoide, wie auch für die nicht-benzoide Grenzform hückelpositive Elektronenbesetzungen formulierbar sind. [12]Coronaphen würde bei annulenartiger Konjugation ein inneres [18]- und ein äusseres [30]Annulen enthalten.

Es wird in der Folge versucht, mit Methoden der theoretischen Chemie eine Voraussage über die zu erwartende Konjugation aufzustellen, und anschliessend werden die synthetischen Arbeiten zur Erhärtung der aufgestellten Hypothese beschrieben.

II. THEORETISCHE LOESUNG

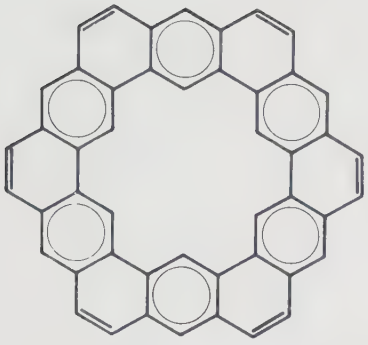
1. EINLEITUNG

Die Entwicklung auf dem Gebiet der theoretischen Chemie, in Verbindung mit der Leistungsfähigkeit von Computern auf dem Sektor der angewandten Mathematik, geben dem Chemiker die Möglichkeit, mit semiempirischen Abschätzungsmethoden Voraussagen über Struktur und energetische Verhältnisse von Molekülen zu machen. Ein Vergleich der errechneten Werte mit den Eigenschaften der synthetisierten Molekel soll als Kontrolle der Leistungsfähigkeit und Anwendbarkeit der gewählten Methode dienen.

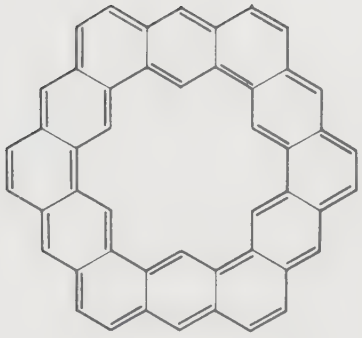
2. ABSCHAETZUNG DER ENERGETISCHEN VERHAELTNISSE

2.1 Methode

Schon Betrachtungen am Kastenmodell[4] als Grundlage der HMO-Theorie ergeben Anhaltspunkte über relative Energieverhältnisse in [12]Coronaphen. Dazu ist einschränkend zu sagen, dass das Modell eine Reihe von Vereinfachungen und Vernachlässigungen enthält (zum Beispiel die Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung und die Uebernahme von Bezugsgrössen aus Substrukturen). In diesem Modell betrachtet man die Elektronen in einem eindimensionalen cyclischen Kasten. Die beiden theoretischen Grenzstrukturen des [12]Coronaphens werden in folgende Untereinheiten zerlegt (Fig. 1):



I



II

6 Benzolringe
6 Aethylendoppelbindungen

Fig. 1

innen ein [18]Annulen
aussen ein [30]Annulen

Die Energieeigenwerte für cyclische Systeme berechnen sich nach der Formel:

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} \quad (2n^2) \qquad n = o, \pm 1, \pm 2 .....$$

wobei bedeuten:

L = Länge des π-Elektronensystems
m = Masse des Elektrons
h = Planck'sches Wirkungsquantum
n = Quantenzahl

Daraus resultiert folgendes Energieniveauschema:

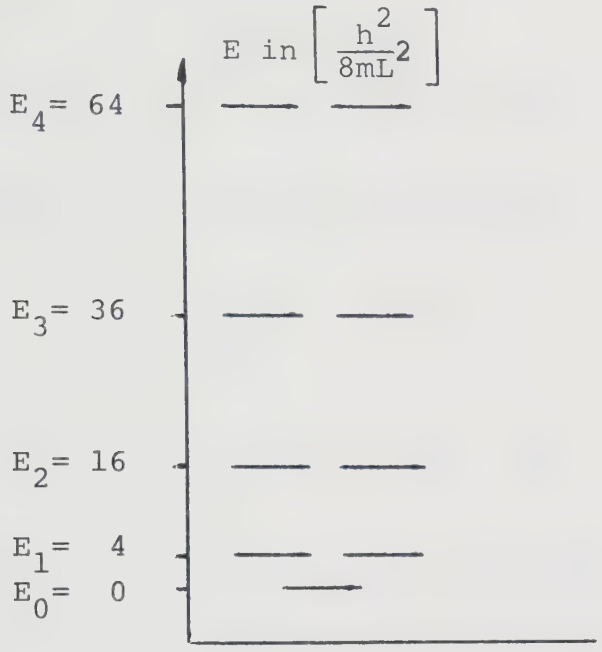


Fig. 2

Die Gesamtenergie E_G eines Systems mit n Elektronen, welche die Zustände Ψ_n jeweils b_n-fach besetzen, beträgt:

$$E_G = \sum_n b_n E_n$$

Für Benzol berechnet sich die Gesamtenergie:

$$E_{G_{Benzol}} = 2 E_o + 4 E_1 = 16 \left[\frac{h^2}{8mL^2}\right]$$

Den Energieanteil einer Aethylendoppelbindung ermitteln wir aus der Relation der absoluten Werte.

(E_{Benzol} = 435 kcal/Mol; $E_{Doppelbindung}$ = 100 kcal/Mol)

Es errechnet sich ein Energieverhältnis:

$$E_{Db}/E_{Benzol} = {}^{100}/_{435} = 0{,}23$$

Die Gesamtenergie für Struktur I beträgt demnach:

($L_6 = 6 \cdot 1{,}40$ Å; Länge des cyclischen π-Systems mit 6 C-Atomen)

$$E_{G_I} = 6 \cdot 1{,}23 \cdot 16 \left[\frac{h^2}{8mL_6^2} \right]$$

$$= \frac{6 \cdot 1{,}23 \cdot 16}{(6 \cdot 1{,}40)^2} \left[\frac{h^2}{8m} \right]$$

$$\boxed{E_{G_I} = 1{,}65 \left[\frac{h^2}{8m} \right]}$$

Für [18]Annulen berechnet sich die Gesamtenergie:

$$E_{G_{18}} = 2E_o + 4E_1 + 4E_2 + 4E_3 + 4E_4$$

$$= 480 \left[\frac{h^2}{8mL_{18}^2} \right]$$

und für [30]Annulen:

$$E_{G_{30}} = 2E_o + 4E_1 + 4E_2 + 4E_3 + 4E_4 + 4E_5 + 4E_6 + 4E_7$$

$$= 2240 \left[\frac{h^2}{8mL_{30}^2} \right]$$

Die Längen L_{18} und L_{30} betragen nach SONDHEIMER[5]:

$$L_{18} = 25{,}08 \text{ Å} \text{ und } L_{30} = 41{,}64 \text{ Å}$$

Für die hypothetische Grenzstruktur II ergibt sich eine Gesamtenergie:

$$E_{G_{II}} = \left(\frac{480}{L_{18}^2} + \frac{2240}{L_{30}^2} \right) \left[\frac{h^2}{8m} \right]$$

$$\boxed{E_{G_{II}} = 2{,}14 \left[\frac{h^2}{8m} \right]}$$

2.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Gesamtenergie, die für die benzoide Grenzstruktur I berechnet wurde $\left(1{,}65\ \frac{h^2}{8m}\right)$, ist also merklich kleiner als diejenige der hypothetischen Grenzstruktur II $\left(2{,}14\ \frac{h^2}{8m}\right)$. Der grobe Energievergleich mit dem Modell des cyclisch "eindimensionalen Kastens" ohne Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung deutet an, dass die Konjugation vom benzoiden Typus (I) energetisch um ~25 % günstiger liegt.

3. BERECHNUNG DER BINDUNGSLAENGEN

3.1 Verfahren

Das MO-Verfahren von E. Hückel liefert unter anderem die Möglichkeit Bindunglängen von Molekülen zu berechnen.

Angewandt auf [12]Coronaphen sollte vor allem die Länge derjenigen Bindungen, welche die periphere C-Kette mit der zentralen verbinden, Aussagen über die Art der Konjugation und der π-Systemwechselwirkung gestatten.
Die im folgenden detailliert angeführten Berechnungen an [12]Coronaphen, die uns Prof. Burdon freundlicherweise am Computer der Birmingham University durchführte, beleuchten gleichzeitig die Wirkungsweise und Bedeutung des HMO-Verfahrens für die synthetische Arbeit.

Es wurde eine Topologie mit der in Fig. 3 angegebenen Numerierung programmiert:

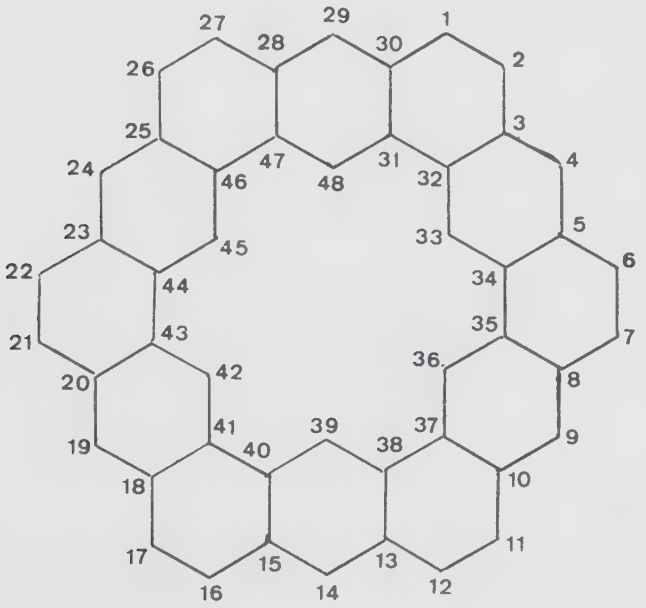


Fig. 3

Die Hückelmatrix (Figur 9, Seite 19) wird aufgestellt unter Berücksichtigung der Hückelpostulate für Kohlenstoff-π-Systeme[4].

A. Die σ/π-Separation ist zulässig.

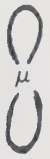
B. Die Linearkombination $\Psi=\sum_{\mu=1}^{n} c_\mu \Phi_\mu$ ist eine geeignete Modellfunktion für Einelektronen-Molekülorbitale solcher π-Systeme.

C. Die als Basisfunktionen verwendeten Atomorbitale Φ_μ sind orthonormiert

$$\langle \mu/\nu \rangle = \delta_{\mu\nu} \begin{cases} = 1 & (\mu = \nu) \\ = 0 & (\mu \neq \nu) \end{cases}$$

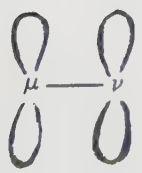
D. In den Wechselwirkungs-Integralen $\langle \mu/\mathcal{H}_H/\mu \rangle$ wird der Hückel-Operator $\mathcal{H}_H$ nicht explizit angegeben, sondern stattdessen definiert:

(a) Die Energie eines Elektrons im Atomorbital Φ_μ am Zentrum μ (Coulomb-Integral) sei



$$\langle \mu/\mathcal{H}_H/\mu \rangle \equiv \alpha_\mu$$

(b) Die Wechselwirkungs-Energie zwischen zwei Atomorbitalen Φ_μ und Φ_ν an den Zentren μ und ν (Resonanzintegral) betrage



$$\langle \mu/\mathcal{H}_H/\nu \rangle \begin{cases} = \beta_{\mu\nu} & (\mu \text{ und } \nu \text{ benachbart}) \\ = 0 & (\mu \text{ und } \nu \text{ nicht benachbart}) \end{cases}$$

E. Für π-Elektronensysteme, die ausschliesslich aus gleichen Atomen (hier: Kohlenstoff) bestehen, gilt:

Alle α_μ haben den Wert α.
Alle $\beta_{\mu\nu}$ haben den Wert β.

Durch Lösen der Hückelmatrix, respektive des implizit enthaltenen Polynoms 48sten Grades, ergeben sich folgende HMO Eigenwertskoeffizienten: $x_J = x_1$ bis x_{48}

2.5994	2.5146	2.2838	2.2838	2.0000	1.9183	1.5970
1.5970	1.5744	1.5035	1.5035	1.2890	1.2890	1.2354
1.2354	1.0000	1.0000	0.8529	0.5974	0.5209	0.5209
0.4372	0.4372	-0.4372	-0.4372	-0.5209	-0.5209	-0.5974
-0.5829	-1.0000	-1.0000	-1.2354	-1.2354	-1.2890	-1.2890
-1.5035	-1.5035	-1.5744	-1.5970	-1.5970	-1.9183	-2.0000
-2.2838	-2.2838	-2.5146	-2.5146	-2.5994		

TOTAL PI ENERGY = 68.6102

Durch konsekutives Lösen des Säkulargleichungsystems

$$\sum_{\mu=1}^{48} c_{J\mu} \left(B_{\mu\nu} - \delta_{\mu\nu} x_J \right) = 0$$

wobei $J = 1,2,3 \ldots\ldots 48$

und

$$\delta_{\mu\nu} = \begin{cases} = 1 \text{ wenn } \mu = \nu \\ = 0 \text{ wenn } \mu \neq \nu \end{cases}$$

$$B_{\mu\nu} = \begin{cases} = 1 \text{ wenn } \mu \text{ mit } \nu \text{ verbunden} \\ = 0 \text{ wenn } \mu \text{ mit } \nu \text{ nicht verbunden} \end{cases}$$

mit den HMO-Eigenwertskoeffizienten x_1 bis x_{48} ergeben sich 48 Sätze von Hückelkoeffizienten $c_{J\mu}$.
Diese Sätze sind in Figur 10 angeordnet und definieren die zu den Hückel-Eigenwerten gehörigen Linearkombinationen Ψ_1 bis Ψ_{48}

Die Koeffizienten sind vertikal angeordnet. Das Hückelmolekülorbital Ψ_1 besitzt den Wert:

$$\Psi_1 = 0,0995\Phi_1 + 0,0995\Phi_2 + 0,1528\Phi_3 + 0,1176\Phi_4 + \ldots\ldots\ldots\ldots \ldots\ldots\ldots + 0,1841\Phi_{47} + 0,1417\Phi_{48}$$

Qualitativ ergibt sich folgendes Bild des Ψ_1^o [6]:

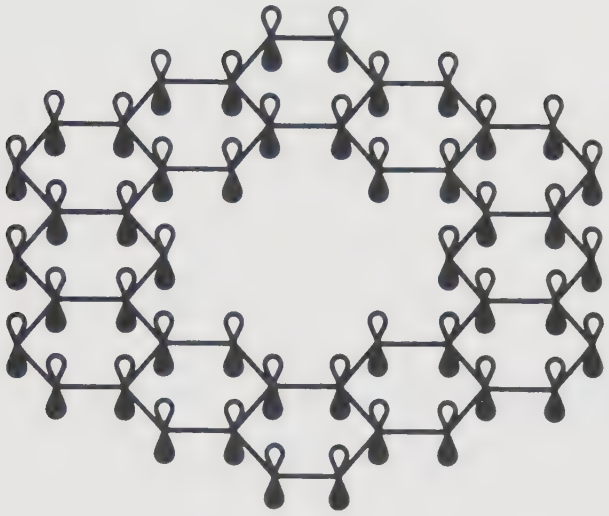


Fig. 4

Die Summe aus den quadrierten Eigenwertskoeffizienten multipliziert mit den entsprechenden Besetzungszahlen

$$\sum_{J=1}^{48} b_J c_{J\mu} = q_\mu$$

ergibt die Ladungsordnung q_μ.

Ueber die Störungsrechnung 1. Grades, welche Störungen, die durch Aenderung von Coulomb- und/oder Resonanzintegralen auf ein π-Elektronensystem ausgeübt werden, berücksichtigt, wird die Bindungsordnung $p_{\mu\nu}$ definiert:

$$\sum_{J=1}^{48} b_J c_{J\mu} \cdot c_{J\nu} = p_{\mu\nu}$$

Die Bindungsordnung/Ladungsordnungsmatrix ist in Figur 11a/b angegeben.
Die einzelnen Grössen sind im Schnittpunkt der Zeilen und Kolonnen zu suchen, die entsprechend den Zentren numeriert sind:

Ladungsordnungen q_μ finden sich demnach auf den Hauptdiagonalen,
Bindungsordnungen $p_{\mu\nu}$ in den übrigen Kreuzpunkten. Sind die Zentren μ und ν verknüpft, weist $p_{\mu\nu}$ einen grösseren positiven Betrag auf.

Für [12]Coronaphen sind die Ladungs- und Bindungsordnungen im Moleküldiagramm (Fig. 5) dargestellt:

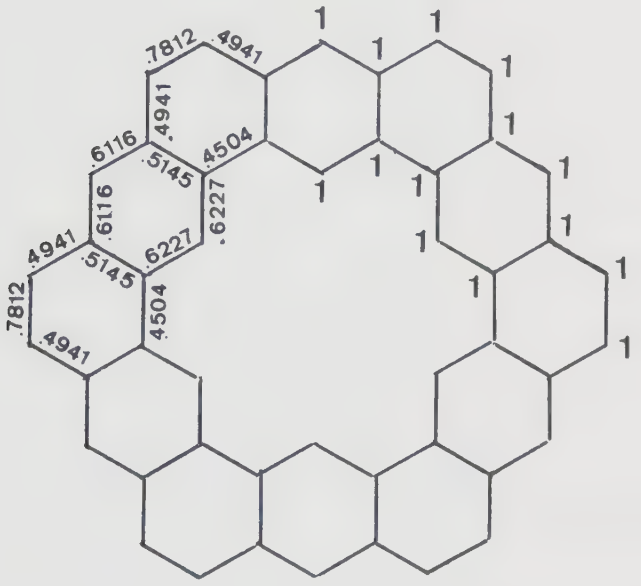


Fig. 5

Der Zusammenhang zwischen Bindungsordnung $p_{\mu\nu}$ und dem <u>interatomaren Abstand</u> $r_{\mu\nu}$ (Bindungslänge) wird durch eine Regressionsgerade ermittelt:

$$r_{\mu\nu} = c \cdot p_{\mu\nu} + d$$

wobei c und d empirische Konstanten (von der Dimension einer Länge) sind. Zur Eichung der Regressionsgeraden verwendet man nach HEILBRONNER und BOCK[4] die in Tabelle 1 aufgeführten, genau bekannten Werte.

Tabelle 1.

	$r_{\mu\nu}$ *)	$p_{\mu\nu}$ **)
Aethylen	1,34 Å	1,000
Benzol	1,39 Å	0,667
Graphit	1,42 Å	0,535

*) Experimentell bestimmte Grössen

**) durch die Symmetrie des Moleküls eindeutig bestimmt

Die so ermittelte Regressionsgerade beträgt

$$r_{\mu\nu} = 1{,}506 - 0{,}1678\ p_{\mu\nu}$$

und wird graphisch dargestellt:

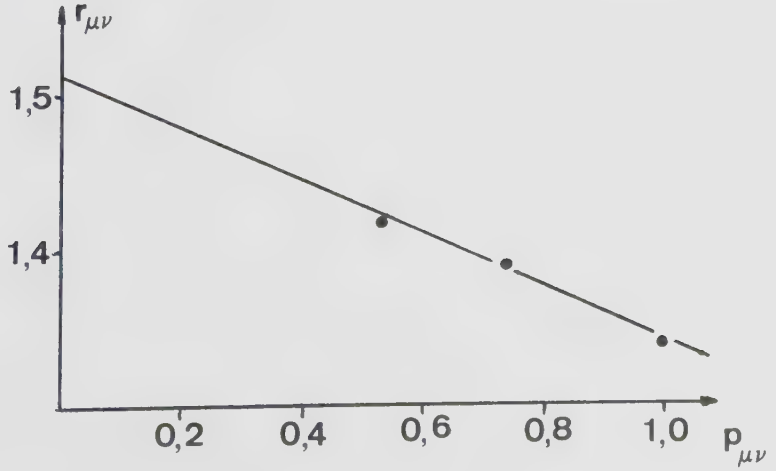


Fig. 6

In der Tabelle 2 sind die für [12]Coronaphen ermittelten Werte dargestellt.

Tabelle 2

BINDUNG	BINDUNGSORDNUNG	BINDUNGSABSTAND
1-2	0,7812	1,375 Å
2-3/1-30	0,4941	1,423 Å
3-4/4-5	0,6116	1,403 Å
30-31	0,5145	1,420 Å
31-32	0,4504	1,430 Å
32-33	0,6227	1,401 Å

Vergleicht man die so ermittelten Werte mit den durch röntgenkristallographische Messungen ermittelten Bindungslängen[7)] in [18]Annulen, zeigt sich eine ähnliche Sequenz von längeren cisoiden und kürzeren transoiden Verknüpfungen.

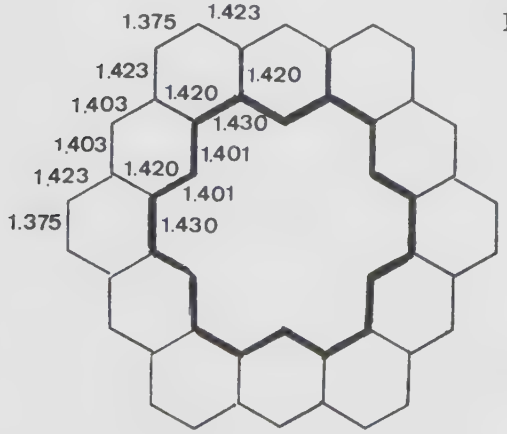
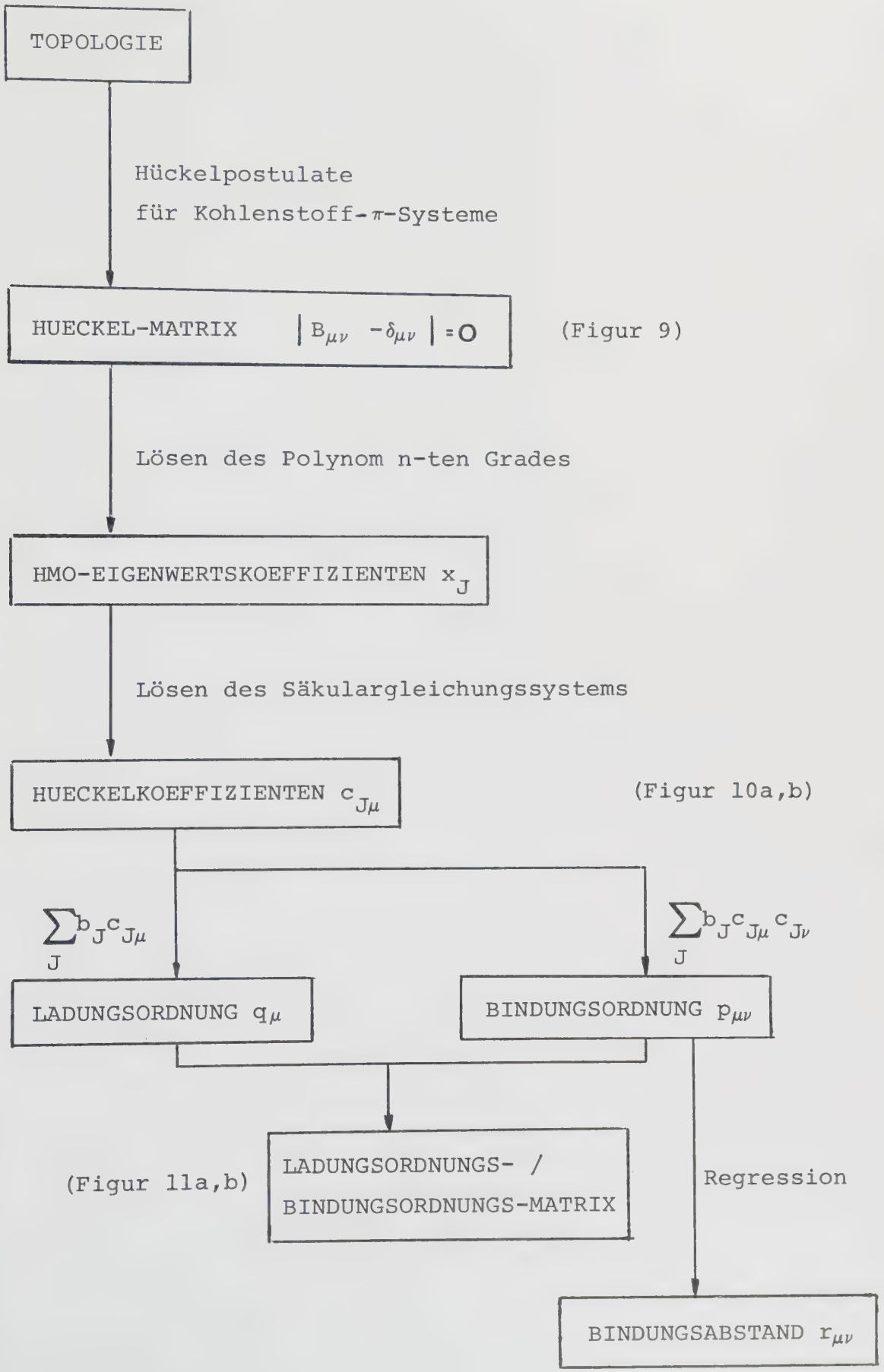


Fig. 7

Die Zusammenhänge in der HMO-Berechnung der Bindungslängen seien in einem Flussdiagramm (Fig. 8) übersichtlich dargestellt.

Fig. 8:


TOPOLOGIE
Hückelpostulate
für Kohlenstoff-π-Systeme
HUECKEL-MATRIX $|B_{\mu\nu} - \delta_{\mu\nu}| = 0$
(Figur 9)
Lösen des Polynom n-ten Grades
HMO-EIGENWERTSKOEFFIZIENTEN x_J
Lösen des Säkulargleichungssystems
HUECKELKOEFFIZIENTEN $c_{J\mu}$
(Figur 10a,b)
$\sum_J b_J c_{J\mu}$
$\sum_J b_J c_{J\mu} c_{J\nu}$
LADUNGSORDNUNG q_μ
BINDUNGSORDNUNG $p_{\mu\nu}$
(Figur 11a,b)
LADUNGSORDNUNGS- /
BINDUNGSORDNUNGS-MATRIX
Regression
BINDUNGSABSTAND $r_{\mu\nu}$

HUECKEL - MATRIX

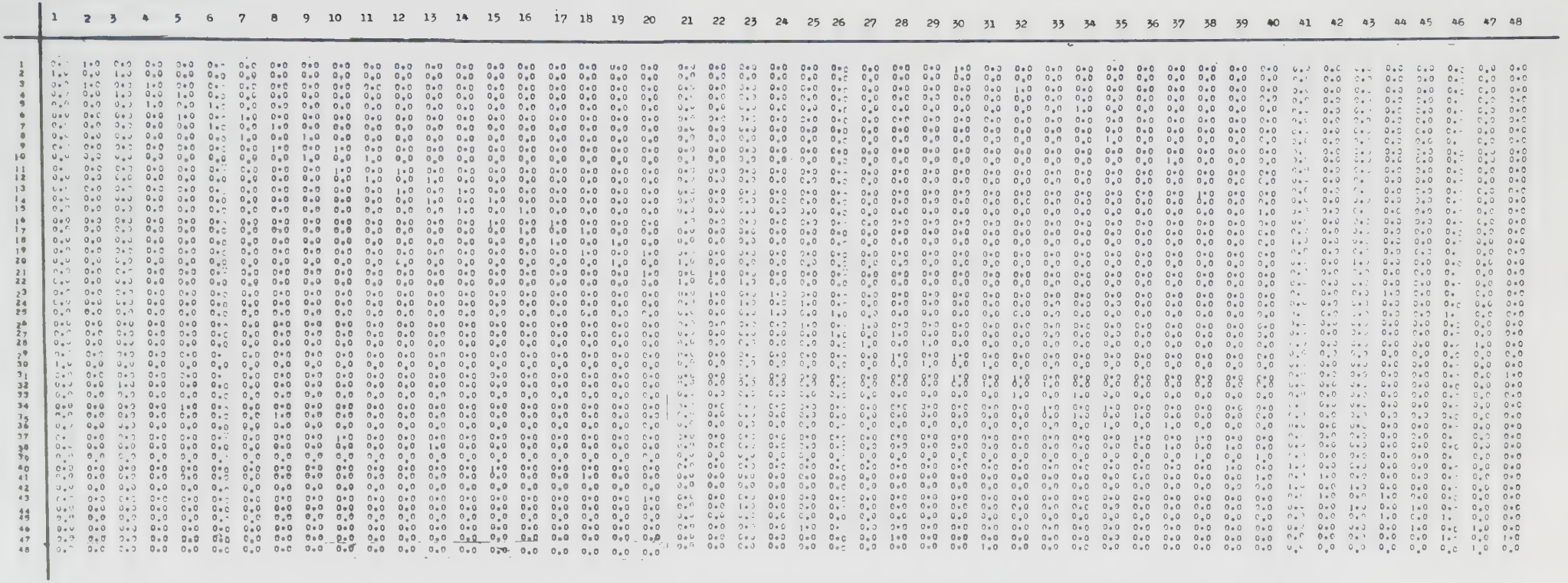


Fig. 9

HUECKEL-KOEFFIZIENTEN

COEFFICIENTS (IN COLUMNS)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	0.0955	0.1420	0.0139	0.0075	0.1626	0.1667	0.0683	0.1542	0.1112	0.1717	0.2233	0.0897	0.2245	0.0762	0.1607	0.1102	0.0990	0.2139	0.0353	0.1970	0.1392	0.1327	0.2361	0.0692
2	0.0955	0.1414	-0.0190	0.0036	0.1358	0.1667	-0.0683	-0.0316	0.1675	0.1717	0.2347	0.0533	0.2367	0.0138	0.1239	-0.1404	-0.1357	0.1927	-0.0353	0.1970	0.1321	0.1397	0.1640	0.1834
3	0.1528	-0.2135	-0.0616	0.1463	0.1475	0.1667	-0.1992	-0.2048	0.1882	0.0986	0.1295	-0.0096	0.0806	-0.0584	-0.0077	-0.2560	-0.2347	-0.0212	-0.0653	-0.0793	-0.0703	-0.0599	-0.1644	0.0109
4	0.1176	0.1463	-0.0880	0.1777	0.0247	0.0000	-0.2077	-0.2206	-0.0298	0.1253	0.1668	-0.0375	0.0988	-0.1135	-0.1768	-0.0713	0.0000	-0.0000	-0.1532	-0.2656	-0.1951	0.0519	-0.1423	-0.2706
5	0.1528	0.1545	-0.1598	0.2195	-0.0911	-0.1667	-0.1992	-0.1475	-0.2358	0.0986	0.1212	-0.0467	0.0467	-0.0879	-0.2108	0.2279	0.2347	0.0212	-0.0653	-0.0793	-0.0313	0.0869	0.1022	-0.1292
6	0.0955	-0.0830	-0.1160	0.1771	-0.1051	-0.1667	-0.0683	0.0192	-0.1892	0.1717	0.1893	-0.1485	-0.0463	-0.2326	-0.0161	0.1943	0.1357	-0.1927	-0.0353	0.1970	0.0453	-0.1849	-0.0581	0.2391
7	0.0955	0.0542	-0.1319	0.0708	-0.1490	-0.1667	0.0683	0.1782	-0.0663	0.1717	0.1635	-0.1766	-0.1064	-0.2119	0.1922	0.0421	-0.0990	-0.2139	0.0353	0.1970	0.0549	-0.1843	-0.0768	0.2337
8	0.1528	0.0574	-0.2157	0.0346	-0.2351	-0.1667	0.1992	0.2654	0.0832	0.0986	0.0545	-0.1170	-0.1909	-0.0486	0.2525	-0.1546	-0.2347	-0.0212	0.0653	-0.0793	-0.0167	0.0909	-0.0917	-0.1369
9	0.1176	-0.0031	-0.1708	-0.0675	-0.1662	-0.0000	0.2077	0.0845	0.2059	0.1253	0.0508	-0.1631	-0.1477	-0.0288	-0.0267	-0.1488	-0.0000	0.0000	0.1532	-0.2656	0.1425	0.1431	0.1632	-0.2585
10	0.1528	-0.0612	-0.2137	-0.1487	-0.1445	0.1667	0.1992	-0.1304	0.2456	0.0986	0.0201	-0.1283	-0.0995	0.0034	-0.2855	-0.0786	0.2347	0.0212	0.0653	-0.0793	0.0909	-0.0164	0.1630	0.0239
11	0.0955	-0.0530	-0.1299	-0.1546	-0.0575	0.1667	0.0683	-0.1735	0.0779	0.1717	-0.0340	-0.2382	-0.1783	0.1564	-0.1768	-0.0841	0.0990	0.2139	0.0353	0.1970	-0.1845	0.0542	0.1780	0.1698
12	0.0955	-0.0871	-0.1129	-0.1444	0.0132	0.1667	-0.0683	-0.1466	-0.1212	0.1717	-0.0712	-0.2299	-0.1303	0.1914	0.0683	0.1425	-0.2347	-0.0212	-0.0653	-0.0793	0.0871	-0.0309	0.0727	-0.1478
13	0.1528	-0.1601	-0.1541	-0.2209	0.0876	0.1667	-0.1992	-0.0606	-0.2714	0.0986	-0.0731	-0.1074	0.0103	0.0990	0.2602	0.1414	-0.2347	-0.0212	-0.0653	-0.0793	-0.0871	0.0309	-0.0727	0.1478
14	0.1176	-0.1404	-0.0827	-0.1102	0.1415	-0.0000	-0.2077	0.1361	-0.1761	0.1253	-0.1158	-0.1257	-0.0489	0.1423	-0.1501	0.1175	-0.0000	-0.0000	-0.1532	-0.2656	0.0527	-0.1949	-0.3055	-0.0121
15	0.1528	-0.2156	-0.0539	-0.0308	0.2356	-0.1667	-0.1992	0.2780	-0.0098	0.0986	-0.1011	-0.0816	-0.0527	0.1844	-0.0747	-0.2865	0.2347	0.0212	-0.0653	-0.0793	-0.0596	-0.0706	0.0608	-0.1531
16	0.0955	-0.1420	-0.0139	0.0075	0.1626	-0.1667	-0.0683	0.1542	0.1112	0.1717	-0.2233	-0.0897	0.2245	0.0762	-0.1607	-0.1102	0.1357	-0.1927	-0.0353	0.1970	0.1392	0.1327	-0.2361	-0.0692
17	0.0955	-0.1414	0.0190	0.0036	0.1358	-0.1667	0.0683	-0.0316	0.1675	0.1717	-0.2347	-0.0533	0.2367	0.0138	-0.1239	0.1404	-0.1357	0.1927	-0.0353	0.1970	0.1321	0.1397	-0.1640	-0.1834
18	0.1528	-0.2135	0.0616	0.1463	0.1475	-0.1667	0.1992	-0.2048	0.1882	0.0986	-0.1295	0.0096	0.0806	-0.0584	0.0077	0.2560	-0.2347	-0.0212	0.0653	-0.0793	-0.0703	-0.0599	0.1644	-0.0109
19	0.1176	-0.1463	0.0880	0.1777	0.0247	0.0000	0.2077	-0.2206	-0.0298	0.1253	-0.1668	0.0375	0.0988	-0.1135	0.1768	0.0713	-0.0000	0.0000	0.1532	-0.2656	-0.1951	0.0519	0.1423	0.2706
20	0.1528	-0.1545	0.1598	0.2195	-0.0911	0.1667	0.1992	-0.1475	-0.2358	0.0986	-0.1212	0.0467	0.0467	-0.0879	0.2108	-0.2279	0.2347	0.0212	0.0653	-0.0793	-0.0313	0.0869	-0.1022	0.1292
21	0.0955	-0.0830	0.1160	0.1771	-0.1051	0.1667	0.0683	0.0192	-0.1892	0.1717	-0.1893	0.1485	-0.0463	-0.2326	0.0161	-0.1943	0.0990	0.2139	0.0353	0.1970	0.0453	-0.1849	-0.0581	-0.2391
22	0.0955	-0.0542	0.1319	0.0708	-0.1490	0.1667	-0.0683	0.1782	-0.0663	0.1717	-0.1635	0.1766	-0.1064	-0.2119	0.1922	-0.0421	-0.0990	-0.2139	0.0353	0.1970	0.0549	-0.1843	-0.0768	-0.2337
23	0.1528	-0.0574	0.2157	0.0346	-0.2351	0.1667	-0.1992	0.2654	0.0832	0.0986	-0.0545	0.1170	-0.1909	0.0486	-0.2525	0.1546	-0.2347	-0.0212	-0.0653	-0.0793	0.0167	0.0909	0.0917	0.1369
24	0.1176	0.0031	0.1708	-0.0675	-0.1662	-0.0000	-0.2077	0.0845	0.2059	0.1253	-0.0509	0.1631	-0.1477	0.0288	0.0267	0.1488	-0.0000	-0.0000	-0.1532	-0.2656	0.1425	0.1431	0.1630	0.0239
25	0.1528	0.0612	0.2137	-0.1487	-0.1445	-0.1667	-0.1992	-0.1304	0.2456	0.0986	-0.0201	0.1283	-0.0995	0.0034	0.2855	0.0786	0.2347	0.0212	0.0653	-0.0793	0.0909	-0.0164	-0.1630	-0.0239
26	0.0955	0.0530	0.1299	-0.1546	-0.0575	-0.1667	-0.0683	-0.1735	0.0779	0.1717	0.0340	0.2382	-0.1783	0.1564	0.1768	-0.0841	0.1357	-0.1927	-0.0353	0.1970	-0.1845	0.0542	0.1780	-0.1698
27	0.0955	0.0871	0.1129	-0.1444	0.0132	-0.1667	0.0683	-0.1466	-0.1212	0.1717	0.0712	0.2299	-0.1303	0.1914	-0.0683	0.1425	0.2347	0.0212	-0.0653	-0.0793	-0.0871	0.0309	0.0727	0.1478
28	0.1528	0.1601	0.1541	-0.2209	0.0876	-0.1667	0.1992	-0.0606	-0.2714	0.0986	0.0731	0.1074	-0.0103	0.0990	-0.2602	-0.1414	-0.2347	-0.0212	0.0653	-0.0793	0.0871	-0.0309	-0.0727	-0.1478
29	0.1176	0.1404	0.0827	-0.1102	0.1415	0.0000	0.2077	0.1361	-0.1761	0.1253	0.1158	0.1257	0.0489	0.1423	-0.1501	0.1175	-0.0000	0.0000	0.1532	-0.2656	0.0527	-0.1949	-0.3055	-0.0121
30	0.1528	0.2156	0.0539	-0.0308	0.2356	0.1667	0.1992	0.2780	-0.0098	0.0986	0.1011	0.0816	0.0527	0.1844	0.0747	0.2865	0.2347	0.0212	0.0653	-0.0793	-0.0596	-0.0706	-0.0608	-0.1531
31	0.1841	0.2508	0.0389	0.0123	0.2340	0.1667	0.1062	0.1536	0.0492	-0.1417	-0.1872	-0.0927	-0.2055	-0.1027	0.0817	0.1283	0.1357	-0.1927	-0.1328	0.0212	-0.2229	0.0255	0.0428	-0.1241
32	0.1841	0.2492	-0.0479	0.1142	0.1764	0.1667	-0.1062	-0.0748	0.1429	-0.1417	-0.2067	-0.0302	-0.2316	0.0244	0.0435	0.1440	-0.0990	-0.2139	0.1328	0.0212	0.0264	-0.2228	-0.0936	0.0920
33	0.1417	0.1624	-0.0977	0.1535	0.0213	-0.0000	-0.1107	-0.0683	-0.0092	-0.1800	-0.2531	0.0569	-0.1737	0.1905	-0.0203	-0.0882	0.0000	0.0000	0.3113	0.0708	0.3070	-0.0816	0.0806	0.1534
34	0.1841	0.1501	-0.1977	0.1364	-0.1277	-0.1667	-0.1062	-0.0342	-0.1576	-0.1417	-0.1739	0.1157	-0.0078	0.2328	-0.0686	0.1339	0.0990	0.2139	0.1328	0.0212	0.1335	0.1803	0.1289	-0.0250
35	0.1841	0.0831	-0.2398	0.0756	-0.2217	-0.1667	0.1062	0.1611	-0.0067	-0.1417	-0.1295	0.1639	-0.1369	0.1844	0.1464	-0.0844	-0.1357	0.1927	-0.1328	0.0212	-0.2061	0.0885	-0.1265	-0.0351
36	0.1417	-0.0034	-0.1894	-0.0583	-0.1436	0.0000	0.1107	0.0261	0.0637	-0.1800	-0.0773	0.2476	-0.2596	0.0527	-0.0031	-0.0217	0.0000	-0.0000	-0.3113	0.0708	-0.2241	-0.2251	-0.0925	0.1465
37	0.1841	-0.0917	-0.2366	-0.2298	-0.1063	0.1667	0.1062	-0.1194	0.1084	-0.1417	0.0133	0.2085	-0.1977	-0.1231	-0.1502	0.0776	0.1357	-0.1927	-0.1328	0.0212	0.0894	-0.2058	0.0861	0.0991
38	0.1841	-0.1661	-0.1919	-0.2298	0.0454	0.1667	-0.1062	-0.0863	-0.1362	-0.1417	0.1739	-0.1157	-0.0947	-0.2128	0.1030	0.1096	-0.0990	-0.2139	0.1328	0.0212	0.1797	0.1342	-0.0329	-0.1271
39	0.1417	-0.1658	-0.0918	-0.0952	0.1223	0.0000	-0.1107	0.0421	-0.0545	-0.1800	0.1758	-0.1908	-0.0859	-0.2582	-0.0172	-0.0135	0.0000	0.0000	0.3113	0.0708	-0.0828	0.3066	0.1732	-0.0069
40	0.1841	-0.2508	-0.0389	0.0123	0.2340	-0.1667	-0.1062	0.1536	0.0492	-0.1417	0.2067	0.0302	-0.2055	-0.1027	-0.0817	-0.1283	0.1357	-0.1927	-0.1328	0.0212	-0.2229	0.0255	-0.0428	-0.1241
41	0.1841	-0.2492	0.0479	0.1542	0.1764	-0.1667	0.1062	-0.0748	0.1429	-0.1417	0.2531	-0.0569	-0.2316	0.0244	0.0435	0.1440	-0.0990	-0.2139	0.1328	0.0212	0.0264	-0.2228	0.0936	-0.0920
42	0.1417	-0.1624	0.0977	0.1535	0.0213	-0.0000	0.1107	-0.0683	-0.0092	-0.1800	0.2531	-0.0569	-0.1737	0.1905	0.0203	0.0882	0.0000	-0.0000	-0.3113	0.0708	0.3070	-0.0816	0.0806	-0.1534
43	0.1841	-0.1591	0.1977	0.1964	-0.1277	0.1667	0.1062	-0.0342	-0.1576	-0.1417	0.1295	-0.1639	-0.0078	0.2328	0.0686	-0.1339	0.1357	-0.1927	-0.1328	0.0212	0.1335	0.1803	0.1289	0.0250
44	0.1841	-0.0831	0.2398	0.0756	-0.2217	0.1667	-0.1062	0.1611	-0.0067	-0.1417	0.1295	-0.1639	-0.1369	0.1844	-0.1464	0.0844	-0.0990	-0.2139	0.1328	0.0212	-0.2061	0.0885	0.1265	0.0351
45	0.1417	0.0034	0.1894	-0.0583	-0.1436	0.0000	-0.1107	0.0261	0.0637	-0.1800	0.0773	-0.2476	-0.2596	0.0527	0.0031	0.0217	-0.0000	0.0000	0.3113	0.0708	-0.2241	-0.2251	0.0925	-0.1465
46	0.1841	0.0917	0.2366	-0.2298	0.1063	-0.1667	-0.1062	-0.1194	0.1084	-0.1417	-0.0133	-0.2085	-0.1977	-0.1231	0.1502	-0.0776	-0.1357	0.1927	-0.1328	0.0212	0.1797	0.1342	0.0329	0.1271
47	0.1841	0.1661	0.1919	-0.2298	0.0454	-0.1667	0.1062	-0.0863	-0.1362	-0.1417	-0.0772	-0.1941	-0.0947	-0.2128	0.1030	-0.1096	0.0990	0.2139	0.1328	0.0212	-0.2061	0.0885	0.1265	0.0351
48	0.1417	0.1658	0.0918	-0.0952	0.1223	-0.0000	0.1107	0.0421	-0.0545	-0.1800	0.1758	-0.1908	-0.0859	-0.2582	-0.0172	0.0135	0.0000	-0.0000	-0.3113	0.0708	-0.0828	0.3066	0.1732	0.0069

Fig. 10a

HUECKEL-KOEFFIZIENTEN (FORTSETZUNG)

COEFFICIENTS (IN COLUMNS)

	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
1	0.0379	0.2376	0.1717	0.1628	0.0982	0.0683	0.1667	0.1021	0.1296	0.0630	0.1280	0.0956	0.0516	0.2486	0.1743	0.0320	0.1970	0.0353	0.2211	0.0818	0.1222	0.1518	0.1826	0.1512
2	0.0001	-0.2407	-0.1717	-0.1401	0.1026	0.0683	-0.1667	-0.0378	-0.1606	-0.0321	-0.1390	-0.0956	0.0831	-0.2316	-0.1818	-0.0627	-0.1970	0.0353	-0.1814	0.1505	0.1404	-0.1351	-0.2163	-0.0972
3	-0.0381	0.1242	0.0986	0.0928	-0.2622	-0.1892	0.1667	-0.0157	0.2371	0.0176	0.2215	0.1528	-0.0879	-0.1393	-0.0836	-0.0393	-0.0793	-0.0653	-0.0397	-0.2323	-0.2957	0.0151	0.0961	-0.0259
4	0.0735	-0.1543	-0.1253	0.1739	0.1912	0.2077	-0.0000	0.1010	-0.1483	0.0308	-0.1680	-0.1176	-0.1702	0.2510	0.0333	0.1592	0.2656	0.1532	-0.0000	0.0000	0.0846	0.1708	-0.1327	0.0708
5	-0.0725	0.1078	0.0986	-0.2748	-0.0432	-0.1992	-0.1667	-0.2149	0.1015	-0.0951	0.2009	0.1528	0.1623	-0.0283	0.0663	-0.0044	-0.0793	-0.0653	0.0397	0.2323	0.1911	-0.2261	0.0750	-0.0654
6	0.1869	-0.1517	-0.1717	0.1665	-0.0919	0.0683	0.1667	0.1632	-0.0236	0.0793	-0.1186	-0.0956	0.1826	-0.1649	0.1515	-0.1184	-0.1970	0.0353	0.1814	-0.1505	-0.1926	0.0299	-0.0396	0.2338
7	-0.2085	0.1202	0.1717	0.0889	0.1900	0.0683	-0.1667	-0.1279	-0.0478	-0.1043	0.0973	0.0955	-0.2421	0.0438	0.1452	0.1261	0.1970	0.0353	-0.2211	-0.0818	0.0468	0.1892	0.0239	-0.2359
8	0.1266	-0.0291	-0.0986	-0.1106	-0.2115	-0.1992	0.1667	0.1975	0.1322	0.1831	-0.1260	-0.1528	-0.0767	0.1458	-0.0759	0.0627	0.0793	-0.0653	0.0397	0.2323	0.1348	-0.2636	0.0704	0.0703
9	-0.1704	0.0135	0.1253	0.2226	-0.0030	0.2077	0.0000	-0.0779	-0.1616	-0.1609	0.0573	0.1176	0.3051	0.0214	0.1891	0.0708	-0.2656	0.1532	-0.0000	0.0000	-0.1903	-0.0121	-0.1277	-0.0795
10	0.1296	0.0089	-0.0986	-0.1748	0.2163	-0.1992	-0.1667	-0.0195	0.2368	0.2215	-0.0181	-0.1528	-0.0566	-0.1547	-0.0226	0.0896	0.0793	-0.0653	0.0397	-0.2323	0.1003	0.2786	0.0942	0.0322
11	-0.2248	-0.0860	0.1717	0.0037	-0.1901	0.0683	0.1667	0.0611	-0.1532	-0.1423	-0.0094	0.0955	-0.2341	-0.0756	-0.0268	-0.1904	0.1970	0.0353	0.2211	0.0818	0.0704	-0.1817	-0.2223	0.0826
12	0.2084	0.1224	-0.1717	0.1489	0.0873	0.0683	-0.1667	-0.1201	0.1130	0.1364	0.0417	-0.0955	0.1590	0.1878	0.0366	0.1288	-0.1970	0.0353	-0.1814	0.1505	-0.1872	-0.0541	0.1923	-0.1387
13	-0.0885	-0.0951	0.0986	-0.2435	0.0507	-0.1992	0.1667	0.2132	-0.1049	-0.2007	-0.0955	0.1528	0.1646	-0.0085	0.0077	0.0021	-0.0793	-0.0653	-0.0397	-0.2323	0.1609	0.2485	-0.0257	0.0962
14	0.0969	0.1438	-0.1253	0.1287	-0.1943	0.2077	0.0000	-0.1789	-0.0133	0.1301	0.1107	-0.1176	-0.1349	-0.2744	0.1558	-0.1284	0.2656	0.1532	-0.0000	0.0000	0.1056	-0.1587	0.0050	-0.1504
15	-0.0571	-0.1167	0.0986	0.0999	0.2596	-0.1992	-0.1667	0.1953	0.1353	-0.1264	-0.1828	0.1528	-0.1657	0.1244	0.0889	0.0952	0.0793	-0.0653	-0.0397	-0.2323	-0.2914	-0.0525	0.0192	0.0977
16	0.0379	0.2376	-0.1717	-0.1428	-0.0982	0.0683	0.1667	-0.1021	-0.1296	0.0630	0.1280	-0.0956	0.0516	0.2486	-0.1743	-0.0320	-0.1970	0.0353	0.1814	-0.1505	0.1404	-0.1351	0.2163	0.0972
17	0.0001	-0.2407	0.1717	0.1691	-0.1026	0.0683	-0.1667	0.0378	0.1606	-0.0321	-0.1390	0.0956	0.0831	-0.2316	0.1818	0.0627	-0.1970	0.0353	0.1814	-0.1505	0.1222	0.1518	-0.1826	-0.1512
18	-0.0381	0.1242	-0.0986	-0.0728	0.2622	-0.1992	0.1667	0.0157	-0.2371	0.0176	0.2215	-0.1528	-0.0879	-0.1393	0.0836	0.0393	0.0793	-0.0653	0.0397	0.2323	-0.2957	0.0151	-0.0961	0.0259
19	0.0735	-0.1543	0.1253	-0.1139	-0.1912	0.2077	-0.0000	0.1010	0.1483	0.0308	-0.1680	0.1176	-0.1702	0.2510	-0.0333	-0.1592	-0.2656	0.1532	-0.0000	0.0000	0.0846	0.1708	-0.1327	-0.0708
20	-0.0725	0.1078	-0.0986	0.2748	0.0432	-0.1992	-0.1667	0.2149	-0.1015	-0.0951	0.2009	-0.1528	0.1623	-0.0283	-0.0663	0.0044	0.0793	-0.0653	-0.0397	-0.2323	0.1911	-0.2261	-0.0750	0.0654
21	0.1869	-0.1517	0.1717	-0.1665	0.0919	0.0683	0.1667	-0.1632	0.0236	0.0793	-0.1186	0.0956	0.1826	-0.1649	-0.1515	0.1184	0.1970	0.0353	0.2211	0.0818	-0.1926	0.0299	0.0396	-0.2338
22	-0.2085	0.1202	-0.1717	-0.0889	-0.1900	0.0683	-0.1667	0.1579	0.0475	-0.1043	0.0973	-0.0955	-0.2421	0.0438	0.1452	-0.1261	-0.1970	0.0353	-0.1814	0.1505	0.0468	0.1892	0.0239	0.2359
23	0.1266	-0.0291	0.0986	0.1806	0.2115	-0.1992	0.1667	-0.1975	-0.1322	0.1831	-0.1260	0.1528	-0.0767	0.1458	0.0759	-0.0627	-0.0793	-0.0653	-0.0397	-0.2323	0.1348	-0.2636	-0.0704	-0.0703
24	-0.1704	0.0135	-0.1253	-0.2226	0.0030	0.2077	0.0000	0.0779	0.1616	-0.1609	0.0573	-0.1176	0.3051	0.0214	-0.1891	-0.0708	0.2656	0.1532	0.0000	0.0000	-0.1903	-0.0121	0.1277	0.0795
25	0.1296	0.0089	0.0986	0.1748	-0.2163	-0.1992	-0.1667	0.0195	-0.2368	0.2215	-0.0181	0.1528	-0.0566	-0.1547	0.0226	0.0896	-0.0793	-0.0653	0.0397	0.2323	0.1003	0.2786	-0.0942	-0.0322
26	-0.2248	-0.0860	-0.1717	-0.0037	0.1901	0.0683	0.1667	-0.0611	0.1532	-0.1423	-0.0094	-0.0955	-0.2341	-0.0756	0.0268	0.1904	-0.1970	0.0353	0.1814	-0.1505	0.0704	-0.1817	0.2223	-0.0826
27	0.2084	0.1224	0.1717	-0.1689	-0.0873	0.0683	-0.1667	0.1201	-0.1130	0.1364	0.0417	0.0955	0.1590	0.1878	-0.0366	0.1288	0.1970	0.0353	-0.2211	-0.0818	-0.1872	-0.0541	-0.1923	0.1387
28	-0.0885	-0.0951	-0.0986	0.2435	-0.0507	-0.1992	0.1667	-0.2132	0.1049	-0.2007	-0.0955	0.1528	0.1646	-0.0085	-0.0077	-0.0021	0.0793	-0.0653	0.0397	0.2323	0.1609	0.2485	0.0257	-0.0962
29	0.0969	0.1438	0.1253	-0.1287	0.1943	0.2077	-0.0000	0.0133	0.1301	0.1107	0.1176	0.1176	-0.1349	-0.2744	0.1558	0.1284	-0.2656	0.1532	-0.0000	0.0000	0.1056	-0.1587	-0.0050	0.1504
30	-0.0571	-0.1167	-0.0986	-0.0999	-0.2596	-0.1992	-0.1667	-0.1953	-0.1353	-0.1264	-0.1828	-0.1528	-0.1657	0.1244	0.0889	0.0952	0.0793	-0.0653	-0.0397	-0.2323	-0.2914	-0.0525	-0.0192	-0.0977
31	0.0489	-0.2031	-0.1417	0.1055	0.1220	0.1062	0.1667	0.1651	0.1662	0.1248	0.2210	0.1841	-0.1295	-0.0214	-0.0688	-0.2135	-0.0212	-0.1328	-0.1814	0.1505	0.1322	0.0717	-0.1529	-0.1757
32	-0.0164	0.2082	0.1417	-0.1521	-0.1248	0.1062	-0.1667	-0.0272	-0.2327	-0.0430	-0.2501	-0.1841	0.1255	-0.0385	0.1920	-0.1140	-0.0212	-0.1328	0.2211	0.0818	0.1402	-0.0544	0.2251	0.0598
33	0.1116	-0.2342	0.1800	-0.0352	-0.0592	-0.1107	0.0000	-0.0873	0.1281	-0.0342	0.1864	0.1417	-0.0965	0.1440	0.0524	0.3133	0.0708	0.3113	0.0000	0.0000	-0.0097	-0.0196	0.2334	0.1245
34	-0.1514	0.1439	0.1417	0.1584	-0.0303	0.1062	0.1667	0.2265	-0.0599	0.1290	-0.2185	-0.1841	-0.0833	-0.1014	-0.2193	-0.0472	-0.0212	-0.1328	-0.2211	-0.0818	-0.1282	0.0786	0.0757	-0.2203
35	0.1885	-0.0829	-0.1417	0.0571	0.1508	0.1062	-0.1667	-0.2151	-0.0928	-0.1951	0.1623	0.1841	-0.0294	-0.1279	-0.0044	-0.2243	0.0212	-0.1328	0.1814	-0.1505	-0.0230	0.1486	0.0608	0.2248
36	-0.2586	0.0224	0.1800	-0.0489	0.0009	-0.1107	-0.0000	0.0673	0.1396	0.1785	-0.0636	-0.1417	0.1729	-0.0116	0.2975	0.1113	-0.0708	0.3113	0.0000	0.0000	0.0219	0.0014	-0.2245	-0.1398
37	0.2003	0.0592	-0.1417	0.0529	-0.1523	0.1062	0.1667	0.0613	-0.2261	-0.2538	-0.0024	0.1841	-0.0462	-0.1229	-0.1565	0.1463	0.0212	-0.1328	-0.1814	0.1505	-0.0040	-0.1503	-0.2286	0.0446
38	-0.1721	-0.1183	0.1417	0.1591	0.0260	-0.1062	-0.1667	-0.1879	0.1399	0.2381	0.0878	-0.1841	-0.0961	-0.0894	-0.1954	-0.1863	-0.0212	-0.1328	0.1814	-0.1505	-0.1172	-0.0942	0.1643	-0.1651
39	0.1470	0.2137	-0.1800	-0.0536	0.0601	-0.1107	0.0000	0.1546	0.0115	-0.1443	-0.1228	0.1417	-0.0764	-0.1565	0.2451	-0.2220	0.0708	0.3113	0.0000	0.0000	-0.0121	0.0182	0.0088	-0.2644
40	-0.0489	-0.2031	0.1417	-0.1055	-0.1220	0.1062	0.1667	-0.1651	-0.1662	0.1248	0.2210	-0.1841	0.1295	-0.0214	0.0688	0.2135	-0.0212	-0.1328	-0.2211	-0.0818	-0.1322	0.0717	0.1529	0.1757
41	-0.0164	0.2082	-0.1417	0.1521	-0.1248	0.1062	-0.1667	0.0272	0.2327	-0.0430	-0.2501	0.1841	-0.1255	0.0385	-0.1920	0.1140	0.0212	-0.1328	0.2211	0.0818	-0.1402	-0.0544	-0.2251	-0.0598
42	0.1116	-0.2342	0.1800	0.0352	0.0592	-0.1107	-0.0000	0.0873	-0.1281	-0.0342	0.1864	-0.1417	-0.0965	0.1440	-0.0524	-0.3133	-0.0708	0.3113	-0.0000	0.0000	-0.0097	-0.0196	0.2334	-0.1245
43	-0.1514	0.1439	-0.1417	-0.1584	0.0303	0.1062	0.1667	-0.2265	0.0599	0.1290	-0.2185	0.1841	-0.0833	-0.1014	0.2193	0.0472	0.0212	-0.1328	0.2211	0.0818	0.1282	0.0786	0.0757	0.2203
44	0.1885	-0.0829	0.1417	-0.0571	-0.1508	0.1062	-0.1667	0.2151	0.0928	-0.1951	0.1623	-0.1841	-0.0294	-0.1279	0.0044	0.2243	-0.0212	-0.1328	0.1814	-0.1505	0.0230	0.1486	0.0608	-0.2248
45	-0.2586	0.0224	-0.1800	0.0489	-0.0009	-0.1107	0.0000	-0.0673	-0.1396	0.1785	-0.0636	0.1417	0.1729	-0.0116	-0.2975	-0.1113	0.0708	0.3113	0.0000	0.0000	0.0219	0.0014	0.2245	0.1398
46	0.2003	0.0592	0.1417	-0.0529	0.1523	0.1062	0.1667	-0.0613	0.2261	-0.2538	-0.0024	-0.1841	-0.0462	-0.1229	0.1565	-0.1463	-0.0212	-0.1328	-0.2211	-0.0818	-0.0040	-0.1503	-0.2286	0.0446
47	-0.1721	-0.1183	-0.1417	-0.1591	-0.0260	0.1062	-0.1667	0.1879	-0.1399	0.2381	0.0878	0.1841	-0.0961	-0.0894	0.1954	0.1863	0.0212	-0.1328	0.1814	-0.1505	-0.1172	-0.0942	0.1643	-0.1651
48	0.1470	0.2137	0.1800	0.0536	-0.0601	-0.1107	-0.0000	-0.1546	-0.0115	-0.1443	-0.1228	-0.1417	-0.0764	-0.1565	-0.2451	0.2220	-0.0708	0.3113	0.0000	0.0000	-0.0121	0.0182	-0.0088	0.2644

Fig. 10b

BINDUNGSORDNUNGS-/LADUNGSORDNUNGS - MATRIX

BOND ORDER / CHARGE DENSITY MATRIX

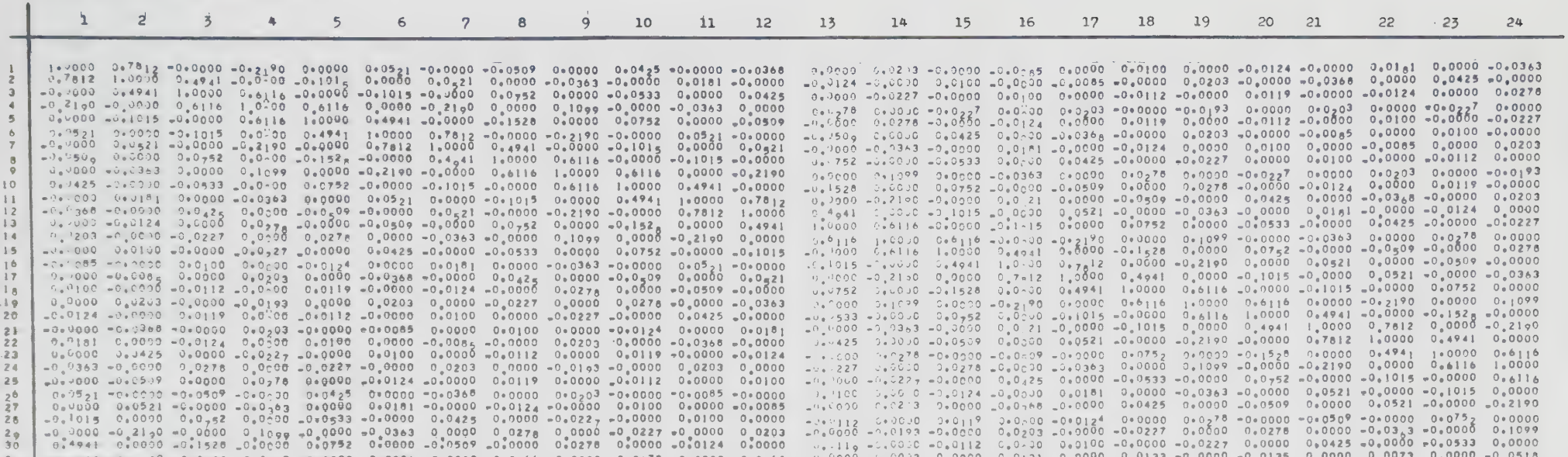


Fig. 11a

BINDUNGSORDNUNGS -/LADUNGSORDNUNGS - MATRIX (FORTSETZUNG)

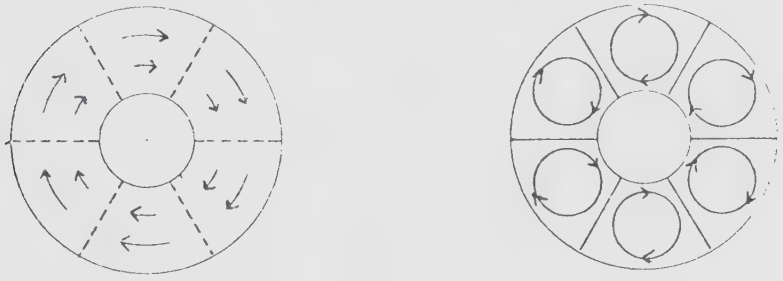
BOND ORDER / CHARGE DENSITY MATRIX

	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
1	-0.0000	0.0521	0.0000	-0.1115	-0.0000	0.4941	-0.0000	-0.2209	-0.0000	0.1405	0.0000	-0.0646	0.0000	0.0140	-0.0000	-0.0131	-0.0000	0.0033	0.0000	0.0073	-0.0000	0.0084	-0.0000	0.0204
2	-0.3809	-0.0000	0.0521	0.0000	-0.2190	0.0000	-0.2209	0.0000	0.0204	0.0000	0.0084	0.0000	0.0073	-0.0000	0.0033	0.0000	-0.0131	-0.0000	0.0140	-0.0000	-0.0646	0.0000	0.1405	-0.0000
3	0.0000	-0.0509	-0.0000	0.0752	-0.0000	-0.1528	0.0000	0.5145	-0.0000	-0.2133	-0.0000	0.0803	-0.0000	-0.0178	-0.0000	0.0133	0.0000	-0.0003	0.0000	-0.0003	0.0000	0.0228	0.0000	-0.0518
4	0.0278	-0.0000	-0.0363	0.0000	0.1099	-0.0000	0.0315	-0.0000	-0.3419	-0.0000	0.0315	0.0000	-0.0518	-0.0000	0.0228	0.0000	-0.0003	0.0000	-0.0003	0.0000	0.0228	0.0000	-0.0518	-0.0000
5	0.0000	0.0425	0.0000	-0.0533	-0.0000	0.0752	-0.0000	-0.2133	0.0000	0.5145	0.0000	-0.1007	0.0000	0.0166	0.0000	-0.0135	-0.0000	-0.0003	-0.0000	0.0133	0.0000	-0.0178	0.0000	0.0803
6	-0.0124	0.0000	0.0181	-0.0000	-0.0363	0.0000	0.0084	0.0000	0.0204	-0.0000	-0.2209	0.0000	-0.1405	0.0000	-0.0646	-0.0000	0.0166	0.0000	-0.0131	-0.0000	0.0033	-0.0000	0.0073	-0.0000
7	-0.0000	-0.0368	-0.0000	0.0425	0.0000	-0.0509	0.0000	0.1405	-0.0000	-0.2209	0.0000	0.0204	-0.0000	0.0064	0.0000	0.0073	0.0000	0.0033	-0.0000	-0.0131	0.0000	0.0160	0.0000	-0.0646
8	0.0119	0.0000	-0.0124	0.0000	0.0278	-0.0000	0.0166	-0.0000	-0.1007	-0.0000	0.5145	0.0000	-0.2133	0.0000	0.0803	-0.0000	-0.0178	-0.0000	0.0133	0.0000	-0.0003	-0.0000	-0.0003	0.0000
9	0.0000	0.0203	-0.0000	-0.0227	0.0000	0.0278	-0.0000	-0.0518	-0.0000	0.0315	0.0000	-0.3419	-0.0000	0.0315	0.0000	-0.0518	-0.0000	0.0228	0.0000	-0.0003	-0.0000	-0.0003	0.0000	0.0228
10	-0.0112	-0.0000	0.0100	-0.0000	-0.0227	0.0000	-0.0178	0.0000	0.0803	-0.0000	-0.2133	-0.0000	0.5145	-0.0000	-0.1007	0.0000	0.0166	-0.0000	-0.0135	0.0000	-0.0003	0.0000	0.0133	-0.0000
11	0.0000	-0.0085	0.0000	0.0100	-0.0000	0.0124	-0.0000	0.0073	-0.0000	0.0084	0.0000	0.0204	-0.2209	-0.0000	0.0204	0.0000	0.0084	-0.0000	0.0073	0.0000	0.0033	0.0000	0.0131	0.0000
12	0.0100	-0.0000	-0.0085	0.0000	0.0203	0.0000	0.0160	-0.0000	-0.0646	0.0000	0.1405	0.0000	-0.0000	0.0145	0.0000	-0.2133	-0.0000	0.0803	0.0000	-0.0178	0.0000	0.0133	0.0000	-0.0003
13	-0.0000	0.0100	-0.0000	-0.0112	-0.0000	0.0119	0.0000	-0.0135	-0.0000	0.0166	0.0000	-0.1007	0.1315	0.0000	-0.3419	-0.0000	0.0315	0.0000	-0.0518	-0.0000	0.0228	0.0000	-0.0003	-0.0000
14	-0.0227	0.0000	0.0203	0.0000	-0.0193	-0.0000	-0.0003	0.0000	0.0228	0.0000	-0.0518	-0.0000	0.0000	-0.2133	0.0000	0.5145	-0.0000	-0.0003	0.0000	0.0166	0.0000	-0.0135	0.0000	-0.0003
15	-0.0000	-0.0124	0.0000	0.0119	-0.0000	-0.0112	0.0000	0.0133	-0.0000	-0.0178	0.0000	0.0803	0.0084	-0.0000	0.0204	-0.0000	-0.2209	-0.0000	0.1405	0.0000	-0.0646	-0.0000	0.0160	-0.0000
16	0.0425	-0.0000	-0.0368	0.0000	0.0203	0.0000	-0.0131	0.0000	0.0033	-0.0000	0.0073	0.0000	-0.0000	0.1405	0.0000	-0.2209	0.0000	0.0204	-0.0000	0.0084	-0.0000	0.0073	-0.0000	0.0033
17	0.0000	0.0181	-0.0000	-0.0124	-0.0000	0.0100	-0.0000	-0.0131	0.0000	0.0160	-0.0000	-0.0646	0.0166	0.0000	-0.1007	-0.0000	0.5145	0.0000	-0.2133	-0.0000	0.0803	0.0000	-0.0178	0.0000
18	-0.0533	0.0000	0.0425	0.0000	-0.0227	-0.0000	0.0133	0.0000	-0.0003	-0.0000	-0.0135	0.0000	-0.0000	-0.0518	-0.0000	0.0315	-0.0000	-0.3419	-0.0000	0.0315	0.0000	-0.0518	-0.0000	0.0228
19	-0.0000	-0.0363	0.0000	0.0278	0.0000	-0.0227	-0.0000	-0.0003	-0.0000	-0.0003	0.0000	0.0228	-0.0178	0.0000	0.0133	0.0000	-0.0003	0.0000	-0.0003	0.0000	0.0228	0.0000	-0.0518	-0.0000
20	0.0752	-0.0000	-0.0509	-0.0000	0.0278	0.0000	-0.0135	0.0000	-0.0003	-0.0000	0.0133	0.0000	-0.0003	0.0000	-0.0003	0.0000	-0.0003	0.0000	0.0133	0.0000	-0.0003	0.0000	0.0133	0.0000
21	-0.0000	0.0521	0.0000	-0.0509	0.0000	0.0475	0.0000	0.0160	0.0000	-0.0131	0.0000	0.0033	0.0160	-0.0000	-0.0646	-0.0000	0.1405	0.0000	-0.2209	-0.0000	0.0204	0.0000	0.0084	-0.0000
22	-0.1015	-0.0000	0.0521	-0.0000	-0.0363	-0.0000	0.0073	-0.0000	0.0033	0.0000	-0.0131	-0.0000	0.0000	-0.0178	-0.0000	0.0166	-0.0000	-0.1007	-0.0000	0.5145	0.0000	-0.2133	-0.0000	0.0803
23	-0.0000	-0.1015	-0.0000	0.0752	-0.0000	-0.0533	0.0000	-0.0178	0.0000	0.0133	-0.0000	-0.0003	-0.0003	-0.0000	0.0228	-0.0000	-0.0518	-0.0000	0.0315	0.0000	-0.3419	-0.0000	0.0315	0.0000
24	0.6116	0.0000	-0.2190	0.0000	0.1099	0.0000	-0.0518	-0.0000	0.0228	-0.0000	-0.0003	0.0000	0.0000	0.0133	0.0000	-0.0178	-0.0000	0.0803	0.0000	-0.2133	-0.0000	0.5145	0.0000	-0.1007
25	1.0000	0.4941	-0.0000	-0.1528	-0.0000	0.0752	-0.0000	0.0166	0.0000	-0.0135	-0.0000	-0.0003	-0.0000	-0.0003	0.0000	0.0073	0.0000	0.0084	0.0000	0.0204	-0.0000	-0.2209	-0.0000	0.1405
26	0.4941	1.0000	0.7812	0.0000	-0.2190	-0.0000	0.1405	0.0000	-0.0646	0.0000	0.0160	-0.0000	0.0000	-0.0131	0.0000	0.0160	0.0000	-0.0646	-0.0000	0.1405	0.0000	-0.2209	0.0000	0.0204
27	-0.0000	0.7812	1.0000	0.4941	0.0000	-0.1015	0.0000	0.0084	-0.0000	0.0073	0.0000	0.0033	0.0133	-0.0000	-0.0003	0.0000	-0.0135	-0.0000	0.0166	0.0000	-0.1007	-0.0000	0.5145	0.0000
28	-0.1528	0.0000	0.4941	1.0000	0.6116	-0.0000	-0.2133	-0.0000	0.0803	0.0000	-0.0178	0.0000	0.0000	-0.0003	-0.0000	-0.0003	0.0000	0.0228	0.0000	-0.0518	0.0000	0.0315	0.0000	-0.3419
29	-0.0000	-0.2190	0.0000	0.6116	1.0000	0.6116	-0.0000	0.0315	0.0000	-0.0518	0.0000	0.0228	-0.0135	-0.0000	-0.0003	0.0000	0.0133	-0.0000	-0.0178	-0.0000	0.0803	0.0000	-0.2133	-0.0000
30	0.0752	-0.0000	-0.1015	-0.0000	0.6116	1.0000	0.5145	0.0000	-0.1007	-0.0000	0.0166	-0.0000	0.0000	-0.0178	-0.0000	0.0151	0.0000	-0.0306	-0.0000	0.0537	0.0000	-0.0976	-0.0000	0.6227
31	-0.0000	0.1405	0.0000	-0.2133	-0.0000	0.5145	1.0000	0.4504	-0.0000	-0.0976	0.0000	0.0450	0.0537	0.0000	-0.0306	-0.0000	0.0151	-0.0000	-0.0176	0.0000	0.0450	-0.0000	-0.0976	-0.0000
32	0.0166	0.0000	0.0084	-0.0000	0.0315	0.0000	0.4504	1.0000	0.6227	0.0000	-0.0976	-0.0000	-0.0000	0.0450	0.0000	-0.0306	0.0284	0.0000	-0.0306	-0.0000	0.0450	0.0000	-0.1693	
33	0.0000	-0.0646	-0.0000	0.0803	0.0000	-0.1007	-0.0000	0.6227	1.0000	0.6227	0.0000	-0.1693	-0.0976	-0.0000	0.0450	0.0000	-0.0176	0.0000	0.0151	-0.0000	-0.0306	-0.0000	0.0537	0.0000
34	-0.0135	0.0000	0.0073	0.0000	-0.0518	-0.0000	-0.0976	0.0000	0.6227	1.0000	0.4504	0.0000	0.0450	-0.0000	-0.0306	-0.0000	0.0151	0.0000	-0.0176	-0.0000	0.0450			
35	-0.0000	0.0160	0.0000	-0.0178	0.0000	0.0166	-0.0000	-0.0976	0.0000	0.4504	1.0000	0.6227	0.0537	0.0000	-0.1693	-0.0000	0.0450	0.0000	-0.0306	-0.0000	0.0284	-0.0000	-0.0306	0.0000
36	-0.0003	-0.0000	0.0033	0.0000	0.0228	-0.0000	0.0450	-0.0000	-0.1693	0.0000	0.6227	1.0000	0.4504	0.0000	-0.0976	-0.0000	0.0450	0.0000	-0.0176	-0.0000	0.0151	0.0000	-0.0306	
37	0.0000	-0.0131	0.0000	0.0133	0.0000	-0.0135	0.0000	0.0537	-0.0000	-0.0976	0.0000	0.6227	1.0000	0.6227	-0.0000	-0.0976	0.0000	0.0537	-0.0000	-0.0306	0.0000	0.0151	0.0000	
38	0.0133	0.0000	-0.0131	0.0000	-0.0003	0.0000	-0.0176	0.0000	0.0450	-0.0000	-0.0976	0.0000	0.4504	1.0000	0.6227	1.0000	-0.1693	-0.0000	0.0450	-0.0000	-0.0306	-0.0000	0.0284	
39	0.0000	0.0033	0.0000	-0.0003	-0.0000	-0.0003	-0.0000	-0.0306	0.0000	0.0450	-0.0000	-0.1693	-0.0976	-0.0000	0.6227	1.0000	0.4504	-0.0000	-0.0976	0.0000	0.0450	0.0000	-0.0176	0.0000
40	-0.0178	-0.0000	0.0160	0.0000	-0.0003	0.0000	0.0151	-0.0000	-0.0306	0.0000	0.0537	-0.0000	0.0000	-0.0976	0.0000	0.4504	1.0000	0.6227	0.0000	-0.0976	0.0000	0.0537	-0.0000	-0.0306
41	-0.0000	0.0073	0.0000	-0.0135	0.0000	0.0133	0.0000	0.0151	-0.0000	-0.0176	0.0000	0.0450	0.0000	-0.1693	-0.0000	0.6227	1.0000	0.6227	0.0000	-0.1693	-0.0000	0.0450	0.0000	
42	0.0803	0.0000	-0.0646	-0.0000	0.0228	-0.0000	-0.0306	-0.0000	0.0284	0.0000	-0.0306	0.0000	-0.0000	0.0450	-0.0000	-0.0976	0.0000	0.6227	1.0000	0.4504	-0.0000	-0.0976	0.0000	0.0450
43	0.0000	0.0064	-0.0000	0.0166	0.0000	-0.0178	-0.0000	-0.0176	0.0000	0.0151	-0.0000	0.0537	0.0450	-0.0000	-0.0306	-0.0000	0.0450	-0.0000	-0.0976	1.0000	0.6227	-0.0000	-0.0976	0.0000
44	-0.2133	0.0000	0.1405	0.0000	-0.0518	-0.0000	0.0537	0.0000	-0.0306	-0.0000	0.0151	-0.0000	-0.0976	0.0000	0.0450	0.0000	-0.1693	-0.0000	0.0450	0.6227	1.0000	0.6227	-0.0000	-0.1693
45	-0.0000	0.0204	0.0000	-0.1607	0.0000	0.0803	0.0000	0.0450	-0.0000	-0.0306	0.0000	0.0284	0.0000	-0.0306	0.0000	0.0537	-0.0000	-0.0976	-0.0000	0.6227	1.0000	0.4504	0.0000	
46	0.5145	-0.0000	-0.2209	-0.0000	0.0315	0.0000	-0.0976	-0.0000	0.0450	-0.0000	-0.0176	-0.0000	0.0000	-0.0176	-0.0000	0.0450	0.0000	-0.0976	-0.0000	0.4504	1.0000	0.6227		
47	0.0000	0.2209	0.0000	0.5145	0.0000	-0.2133	-0.0000	-0.0976	0.0000	0.0537	-0.0000	-0.0306	0.0000	0.0284	0.0000	-0.0306	0.0000	0.0450	0.0000	-0.0976	-0.0000	0.6227	1.0000	
48	-0.1007	-0.0000	0.0204	0.0000	-0.3419	-0.0000	0.6227	-0.0000	-0.1693	0.0000	0.0450	0.0000	-0.0306	0.0000	0.0284	0.0000	-0.0306	0.0000	0.0450	0.0000	-0.0976	-0.0000	0.6227	1.0000

Fig. 11b

3.2 Diskussion der Ergebnisse

EGE und FISCHER[8], deren Berechnungen mit den unseren übereinstimmen (sie verwendeten eine andere Regressionsgerade), folgern aus der kurzen Bindungslänge (1,42 Å) zwischen der äusseren und der inneren C-Kette, dass nicht von zwei schwach aneinander gekoppelten Annulenen im Sinne der hypothetischen Formulierung II (Seite 4) gesprochen werden kann. "Es ist nicht damit zu rechnen, dass im inneren und äusseren "Annulen" in gleicher Richtung fliessende Ringströme induziert werden".



schwache Kopplung starke Kopplung

Fig. 12

Experimentell sollte nach gelungener Synthese des [12]Coronaphens die NMR-Spektroskopie eine Bestätigung dieser Behauptung liefern. Die Synthese von Annulensystemen und die Interpretation der entsprechenden NMR-Spektren durch SONDHEIMER[9] ergaben Aufschluss über das Verhalten cyclisch konjugierter Polyolefinsysteme in einem Magnetfeld H_0.

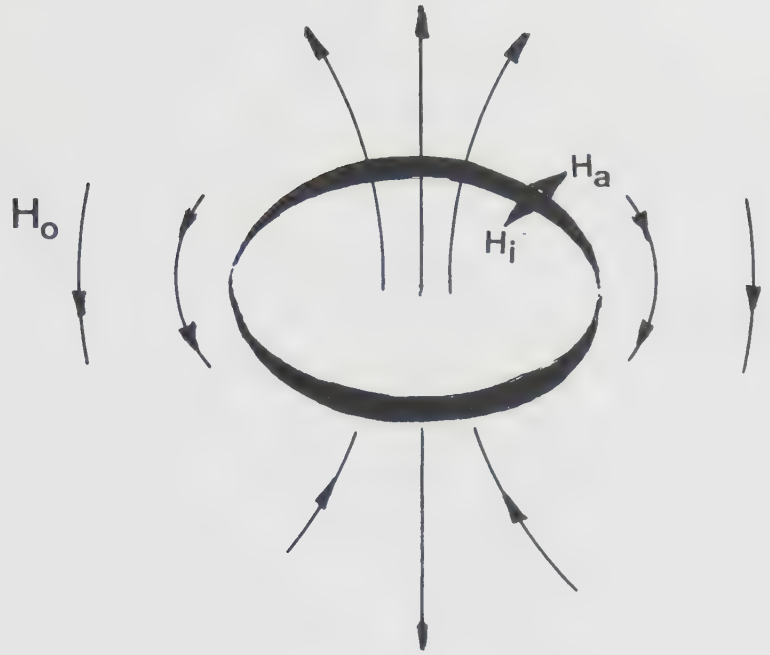


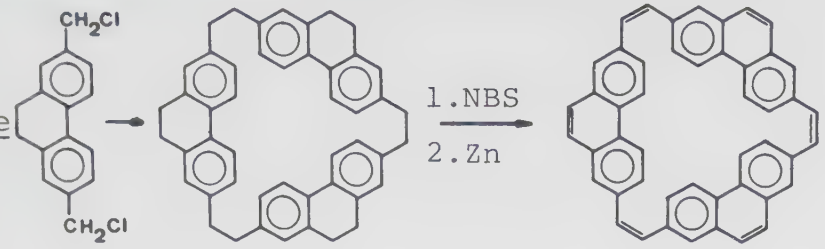
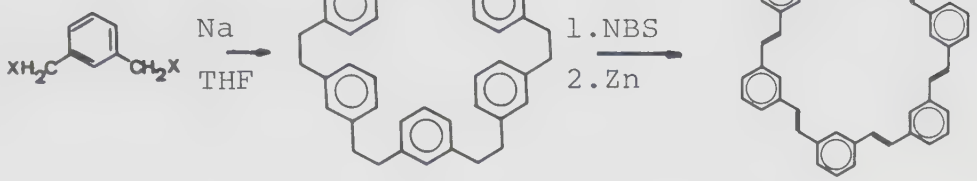
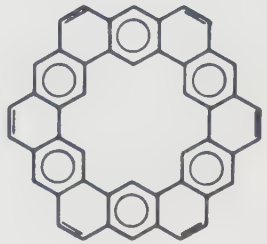
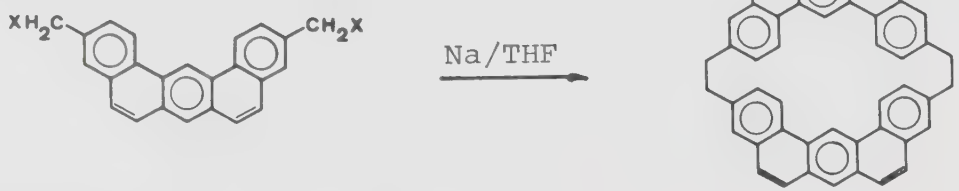
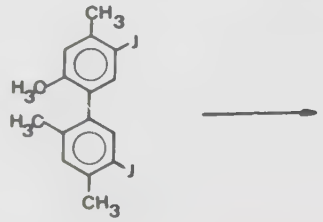
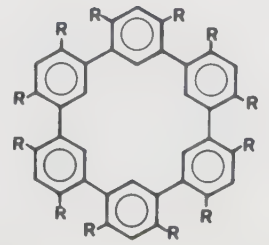
Fig. 13

Die Moleküle richten sich nach dem äusseren Magnetfeld aus. Durch dieses äussere Feld wird in einem cyclischen Polyolefinsystem ein molekularer Ringstrom induziert. Der magnetisch induzierte Ringstrom verursacht durch sein Sekundärfeld eine Verstärkung des angelegten Feldes im Gebiet der äusseren Protonen (deshielding effect) und eine Schwächung im Bereich der inneren Protonen (shielding effect). Für die peripheren H-Atome ist eine Bande bei sehr hohen δ-Werten zu erwarten, für die inneren H-Atome eine bei sehr niedrigen δ-Werten.

III. VERSUCH EINER EXPERIMENTELLEN LOESUNG

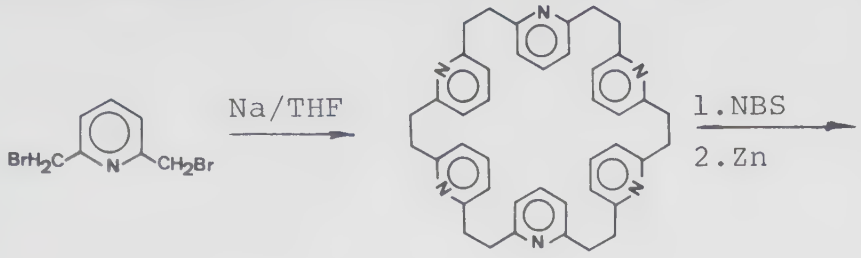
1. SYNTHESEVERSUCHE ZUM AUFBAU DES [12]CORONAPHENGERUESTES

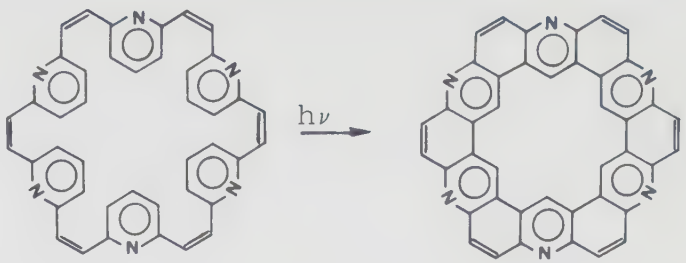
Obwohl die Synthese von [12]Coronaphen von verschiedener Seite in Angriff genommen wurde, konnte bis heute keine Coronaphensynthese erfolgreich abgeschlossen werden.
Die Syntheseversuche, welche bis zum Beginn vorliegender Arbeit durchgeführt wurden, sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Es zeigt sich in dieser Uebersicht deutlich, dass die am weitesten vorangetriebenen Synthesewege a) und b) durch eine oxidative Photocyclisierung vollendet werden könnten. Da diesem Reaktionsschritt in der vorliegenden Arbeit eine zentrale Bedeutung zukommt, seien die theoretischen Grundlagen der Photochemie und der Photocyclisierung von Stilbenen zu Phenanthrenen, die mechanistisch der oxidativen Photocyclisierung in der Coronaphensynthese analog verlaufen sollte, diskutiert. Die aus diesen Grundlagen gewonnenen Erkenntnisse werden anschliessend auf unsere synthetische Arbeit übertragen.

Ausgangsmaterial	erreichter Stand	geplante Fortsetzung	Ref.
a) Synthese via 2,7-Phenanthrenophan 			3)
b) Synthese via Hexa-m-xylylen 			2)
c) Synthese via Dibenzoanthracenophan 			2) 10)
d) Synthese via Hexa-m-phenylen 		 R = $-CH_3$	11)

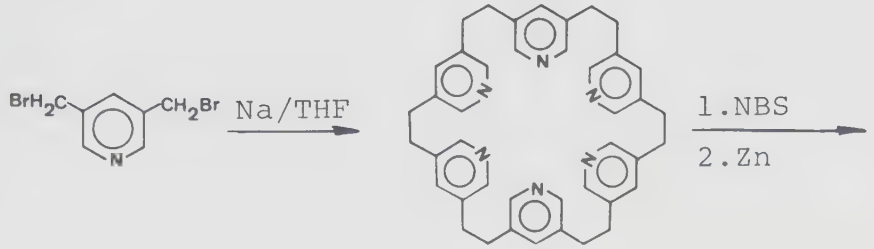
Ausgangsmaterial	erreichter Stand	geplante Fortsetzung	Ref.

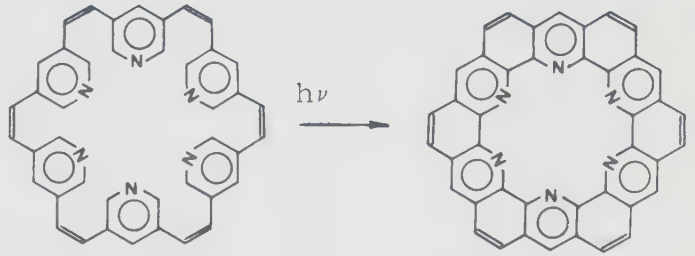
e) Synthese via Hexa-aza-xylylene





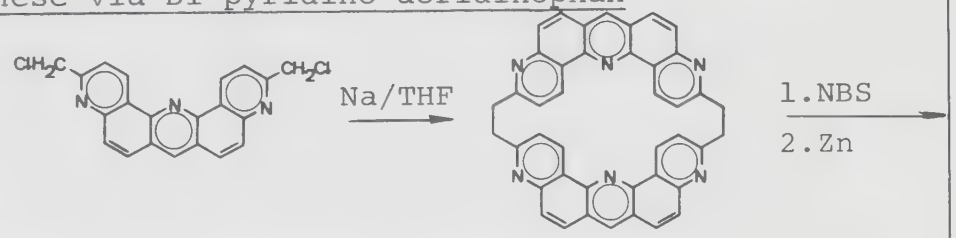
12)

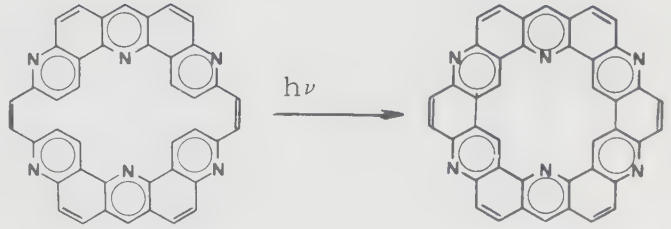




12)

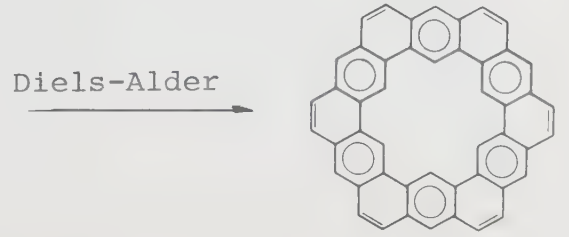
f) Synthese via Di-pyridino-acridinophan





13)

g) Synthese via Dodekahydro-hexa-m-phenylen



13)

2. DIE PHOTOCYCLISIERUNG VON STILBEN ZU PHENANTHREN UND DEREN ANWENDUNG IN DER CORONAPHENSYNTHESE

2.1 Grundlagen der Photochemie[14)]

Voraussetzung für den Eintritt einer photochemischen Reaktion ist die Absorption eines Lichtquants der Energie $h\nu$ durch ein Molekül. Dieser Vorgang der Lichtabsorption und die sich daran anschliessenden möglichen Prozesse der Energieumwandlung lassen sich anhand eines Termschemas veranschaulichen (Figur 14).

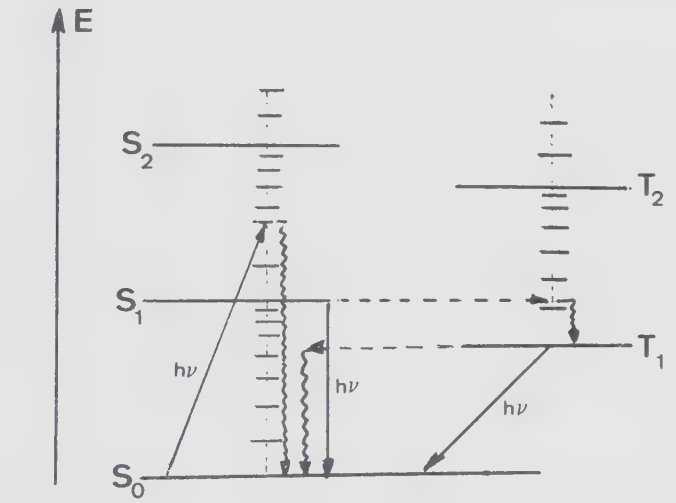


Fig. 14

optische Uebergänge

thermische Uebergänge

strahlungslose Interkombination

Elektronenzustände eines Moleküls

Ein organisches Molekül mit gerader Elektronenzahl liegt gewöhnlich im Grundzustand S_o vor. Dieser Grundzustand ist ein Singulettzustand, weil gemäss dem Pauli-Prinzip jeweils

paarweise zwei Elektronen mit antiparallelem Spin die Molekülorbitale besetzen. Für fast alle Moleküle existieren Zustände mit höherer Energie. Durch Lichtabsorption wird ein solcher angeregter Zustand erreicht, indem ein Elektron vom höchsten besetzten Orbital auf ein leeres energiereicheres Molekülorbital befördert wird. Für photochemische Reaktionen sind die Anregungszustände niedrigster Energien von besonderer Bedeutung. Diese Anregungszustände werden durch im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich liegende $\pi \longrightarrow \pi^*$ und $n \longrightarrow \pi^*$ Elektronenübergänge erreicht. Der Uebergang geht ohne Spinumkehr des promovierten Elektrons vor sich. Der resultierende Anregungszustand ist deshalb ein schwingungsangeregter höherer Singulettzustand, meist S_1. Letzterer gibt seine überschüssige thermische Energie rasch ab, wobei das angeregte Molekül den niedrigsten Schwingungsterm von S_1 erreicht.
Durch strahlungslose Interkombination (intersystem crossing) kann dieser erste angeregte Singulettzustand S_1 unter Spinumkehr in den energetisch tiefer liegenden ersten angeregten Triplettzustand T_1 übergehen.

Die angeregten Singulett- und Triplettzustände eines Moleküls sind sehr energiereiche und kurzlebige Partikel, die auf folgenden Wegen desaktiviert werden können:

Desaktivierung eines angeregten Zustandes

a) Strahlungslose Desaktivierung

Der angeregte Zustand T_1 erfährt unter Spinumkehr strahlungslose Interkombination in einen isoenergetischen höheren Schwingungsterm des Grundzustandes S_o und gibt dann die Ueberschussenergie portionenweise durch Stösse an Nachbarmoleküle ab, wobei S_o im tiefsten Schwingungsterm erreicht wird. Die strahlungslose Umwandlung $S_1 \longrightarrow S_o$ ist ohne Bedeutung.

b) Fluoreszenz und Phosphoreszenz

In Umkehrung des Absorptionsvorganges wird ein Lichtquant $h \cdot \nu$ emittiert. Geht die Strahlungsaussendung vom angeregten Singulettzustand aus, liegt die Fluoreszenz, geht sie vom angeregten Triplettzustand aus, liegt Phosphoreszenz vor.

c) Photoreaktion

Die in der Grössenordnung chemischer Bindungsenergien liegende Elektronenanregungsenergie (40-100 Kcal/Mol) wird zur Spaltung bestehender bzw. Knüpfung neuer Bindungen verwendet (photochemische Reaktion).

d) Photosensibilisierung

Das im S_1- oder T_1-Zustand vorliegende angeregte Molekül A^* gibt seine Ueberschussenergie nach einem Stossmechanismus an eine zweite Molekülart B ab.

$$A^* + B \longrightarrow B^* + A$$

A geht dabei in den Grundzustand S_o über, B^* kann photochemische Reaktionen eingehen, ohne selbst Lichtquanten absorbiert zu haben. Als Photosensibilisatoren sind insbesondere viele Ketone, kondensierte Aromaten und organische Farbstoffe im ersten angeregten Triplettzustand T_1 wirksam.
Die photochemische Primärreaktion eines angeregten S_1- oder T_1-Zustandes führt meist nicht sofort zu stabilen Verbindungen. Vielfach werden zunächst reaktive Zwischenstufen (Moleküle, Radikale oder Ionen) gebildet, die in einer thermischen Sekundärreaktion weiterreagieren.

2.2 Die Photocyclisierung der Stilbene

2.2.1 Einleitung

Das photochemische Verhalten von Stilben und Heteroanalogen des Stilbens ist gut untersucht.

Die Veränderung von cis-Stilben unter dem Einfluss von UV-Licht wurde 1934 von A.SMAKULA beobachtet[15]. Als Reaktionsprodukt identifizierte R.E.BUCKLES[16] Phenanthren.
Die Reaktion besteht im Prinzip in der Bildung eines Cyclohexadienringes aus einem Hexatriensystem. Der Cyclohexadienring wird anschliessend durch Oxidationsmittel dehydriert (Aromatisierung).

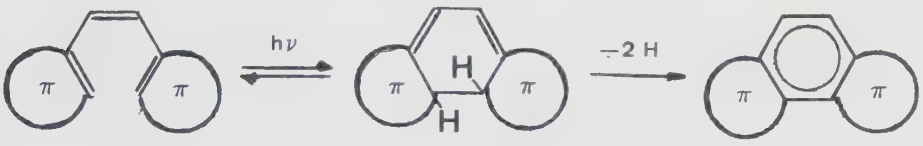


Fig. 15

2.2.2 Valenzisomerisierung von offenkettigen 1,3,5-Hexatrienen

Die bei der UV-Bestrahlung von offenkettigen 1,3,5-Hexatrienen möglichen Valenzisomerisierungen sind in Figur 16 zusammengefasst.

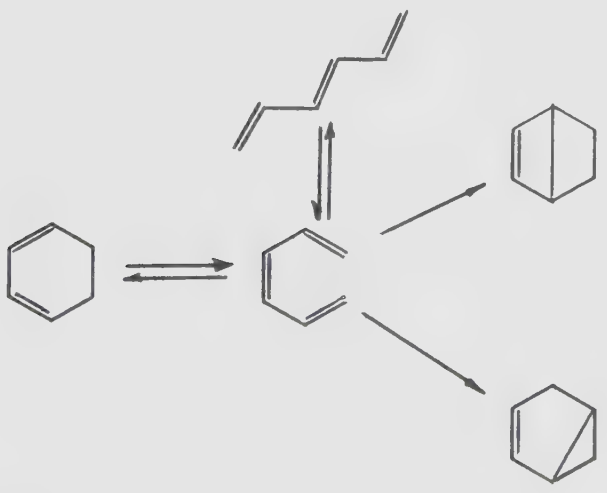


Fig. 16

Der reversible Ringschluss von 1,3,5-Hexatrien zu 1,3-Cyclohexadien gehört zu den elektrocyclischen Reaktionen, die vielfach sowohl photochemisch wie auch thermisch durchführbar sind. (Auf die Pyrolyse von cis-Stilben, die in guten Ausbeuten Phenanthren ergibt, sei hier nur hingewiesen[17,18]).
Die Auswahlregeln von WOODWARD und HOFFMANN erlauben Voraussage und Interpretation des sterochemischen Verlaufs dieser Cycloisomerisierung[19,20].

Definitionsgemäss ist eine elektrocyclische Reaktion eine Reaktion, bei der sich zwischen den Enden eines linearen Systems mit k π-Elektronen eine Einfachbindung bildet, und die Umkehrung dieses Vorganges.

Fig. 17

Bei solchen Reaktionen hängt eine cis-trans-Isomerie an sp^2-Kohlenstoffatomen im offenkettigen System mit einer cis-trans-Isomerie an sp^3-Kohlenstoffatomen im cyclischen System zusammen. A priori kann dieser Uebergang disrotatorisch oder konrotatorisch verlaufen:

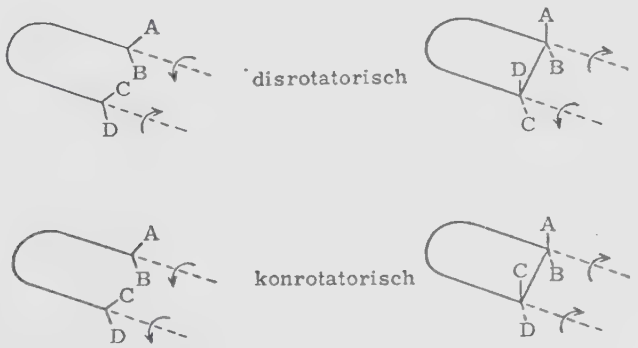


Fig. 18

Im ersten Fall hat der Uebergangszustand eine Symmetrieebene Σ, im zweiten Fall eine zweizählige Symmetrieachse C_2.

Mit Hilfe eines Molekülorbital-Korrelationsdiagrammes gelingt es zu entscheiden, ob eine Reaktion dis- oder konrotatorisch verläuft. Das Aufstellen dieses Korrelationsdiagrammes gelingt nach folgenden Regeln[20,21,22]:

1. Auswahl der entscheidenden Bindungen und ihre energetische Plazierung in Reaktanden und Produkt.
2. Aufzeichnen der Molekülorbitale der Reaktanden und Produkte.
3. Bestimmen des Symmetrieverhaltens (S = symmetrisch, A = antisymmetrisch) in Bezug auf das im Uebergangszustand vorherrschende Symmetrieelement (C_2 oder Σ).
4. Bestimmen der korrelierenden Orbitale unter Berücksichtigung des Prinzips der Erhaltung der Symmetrie.

Beim Korrelieren der Molekülorbitale im Ausgangszustand mit denen im Endzustand ergeben sich 3 Möglichkeiten:

1) Sind die Symmetrien der bindenden und besetzten Orbitale im Ausgangszustand gleich denen im Endzustand, handelt es sich um einen thermisch erlaubten Uebergang im Grundzustand.

2) Kommt eine gegenseitige Korrelation eines bindenden mit einem antibindenden MO zwischen Ausgangs- und Endzustand vor, so ist der Prozess photochemisch erlaubt und thermisch verboten.

3) Beim Vorliegen von mehr als einer solchen Korrelation sollte die Umwandlung weder thermisch noch photochemisch möglich, also von der Orbitalsymmetrie der korrelierten Systeme her verboten sein.

Die Folgerungen gelten für beide Richtungen; es ist gleichgültig, welche Seite des Systems Ausgangs- bzw. Endzustand ist.

Für das System Cyclohexadien $\rightleftharpoons$ Hexatrien erhalten wir die in Figur 20 dargestellten Symmetriekorrelationen.

Die Auswahlregeln von WOODWARD und HOFFMANN gestatten also die Voraussage, dass der photochemisch induzierte Ringschluss konrotatorischen Verlauf nehmen muss.
Im Falle des disubstituierten Hexatriens führt dieser Ringschluss zu transständigen H-Atomen (vgl. Figur 19).

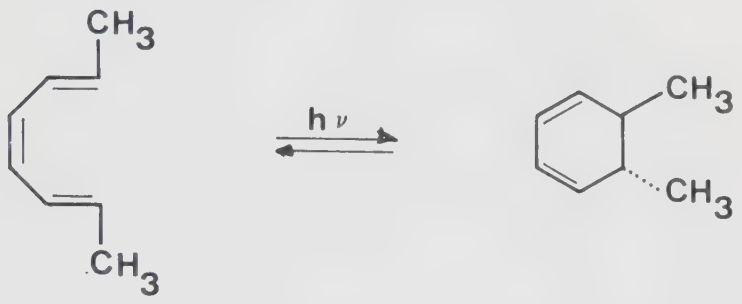
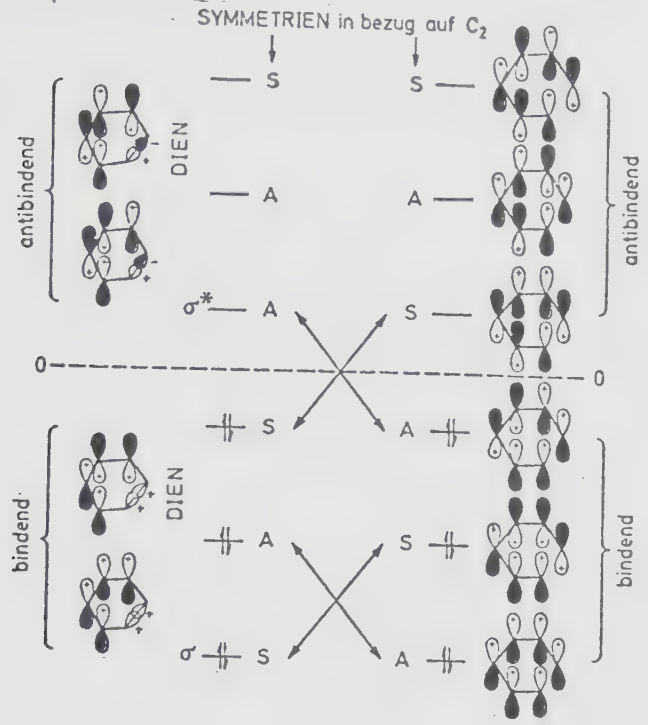


Fig. 19

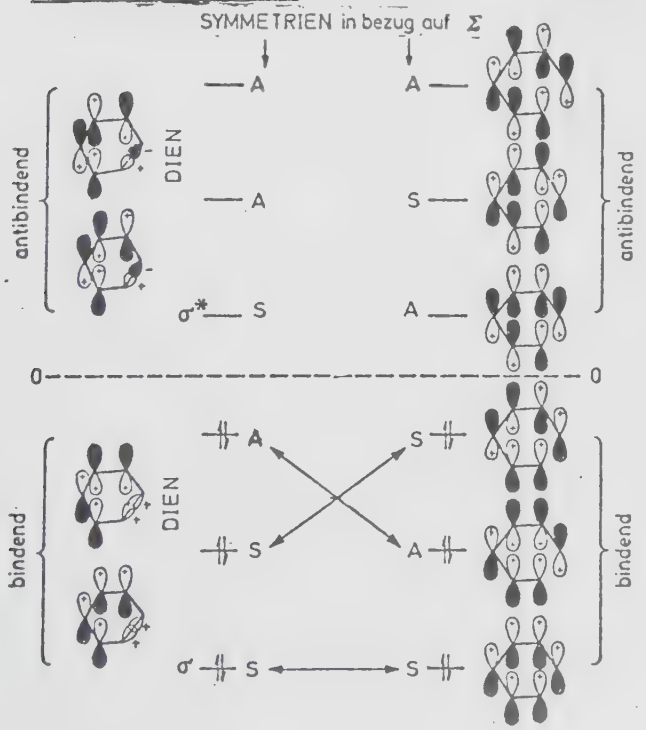
Bei photochemischer Reaktionsführung ist Voraussetzung für die Gültigkeit der Woodward-Hoffmann-Regeln, dass die Cyclisierung im angeregten Singulettzustand S_1 verläuft, bevor das angeregte Molekül weitere Umwandlungen, z.B. in den T_1-Zustand, erfährt. Bei der thermischen Umsetzung reagiert das Molekül im schwingungsangeregten Grundzustand S_o.

Fig.20 : Symmetriekorrelationen für die Umwandlung Cyclohexadien ⇄ Hexatrien

KONROTATORISCH: photochemisch symmetrieerlaubt



DISROTATORISCH: thermisch symmetrieerlaubt



2.2.3 Mechanismus der photochemischen Cyclisierung der Stilbene

Der Reaktionsmechanismus ist abhängig von den Reaktionsbedingungen. In der Gasphase ist ein anderer Mechanismus als in verdünnten Lösungen (z.B. Benzol, Cyclohexan) anzunehmen.
Wir wollen uns auf mechanistische Betrachtungen der Photocyclisierung in Lösung ($C \leq 10^{-2}$ Mol/Lt) beschränken.

Die grundlegenden Arbeiten zur Aufklärung stammen von F. MALLORY und Mitarbeitern[23-26] und E. FISCHER und Mitarbeitern[27,28]. Danach ist der in Figur 21 angegebene Reaktionsverlauf anzunehmen.

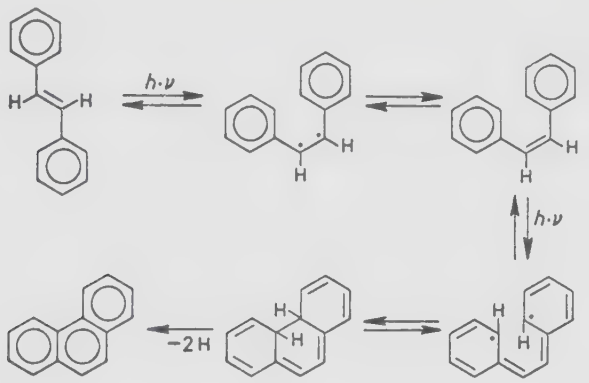


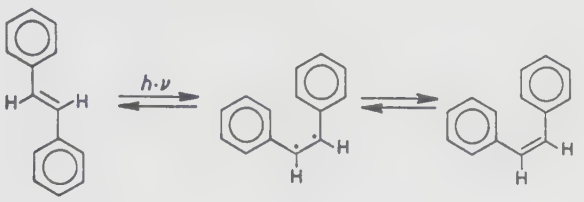
Fig. 21

Wenn eine Lösung von cis- oder trans-Stilben mit UV-Licht bei Zimmertemperatur bestrahlt wird, spielen sich also nebeneinander zwei Photoisomerisierungen ab.

a) Trans-cis Isomerisierung

Der erste Schritt ist eine photochemisch induzierte, schnell verlaufende trans-cis Isomerisierung. Folgender experimenteller Befund beweist dies: Die Anfangsgeschwindigkeit der Phen-

anthrenbildung bei der UV-Bestrahlung von trans-Stilben ist null, beim cis-Stilben endlich[29].
Die cis-trans Isomerie, die sehr genau untersucht ist[27,30-32], liefert die trans- und cis-Form im photostationären Gleichgewicht im Verhältnis 1:9.



10% 90%

Fig. 22

SMAKULA konnte durch selektive Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 313 nm (Absorptionsbande der Aethylendoppelbindung) zeigen, dass zu dieser Umwandlung nur die Elektronenanregung der Aethylendoppelbindung notwendig ist.

Bemerkenswert ist, dass die photochemische cis-trans Isomerisierung im Gegensatz zur thermischen Umwandlung zur bevorzugten Bildung des thermodynamisch weniger stabilen Isomeren führt. Aus Hydrierungswärmebestimmungen[33] ist bekannt, dass die Enthalpiedifferenz zwischen dem trans- und cis-Isomeren 5,7 kcal beträgt und die Isomerisierung der trans- zur cis-Form eine endotherme Reaktion ist.

b) Photocyclisierung

Der zweite Schritt ist die reversible cis-Stilben ⇌ 4a,4b-Dihydrophenanthren-Photocyclisierung.

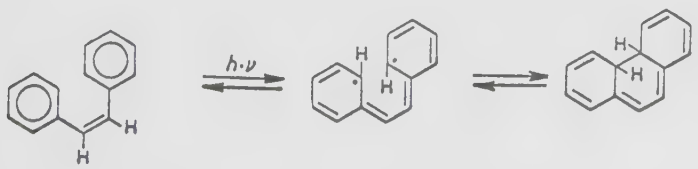


Fig. 23

Das photostationäre Gleichgewicht dieser Reaktion unter Ausschluss von Sekundärreaktionen (Oxidation, thermische Ringöffnung) ist abhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten UV-Lichts.

Folgende Abhängigkeit wurde ermittelt[28]:

Tabelle 4

Temp.	Wellenlänge	Photostationäres Gleichgewicht (% DHP)
-30°	220-330	10
0°	254	6
0°	280	22
0°	310	7

Sie zeigt eine optimale Cyclisierung bei 280 nm.

Diese Photocyclisierung sollte über den Singulettzustand des cis-Stilbens verlaufen. Die geringe Ausbeute im Wellenlängenbereich von 290-310 nm ist darauf zurückzuführen, dass cis-Stilben in diesem Bereich wenig absorbiert[34].

Triplettzustände werden nicht durchlaufen, denn die Bildung von Dihydrophenanthren wird nicht beobachtet, wenn Stilben durch direkte Energieübertragung mittels Triplett-Sensibilisatoren zum Stilben-T_1 angeregt wird[24,28,32]. Die Zugabe von Azulen, ein Triplettlöscher, verhindert die Photocyclisierung nicht. Als entscheidend für den elektronischen Mechanismus werden heute die im folgenden Schema angeführten Elektronenzustände angesehen[24,26].

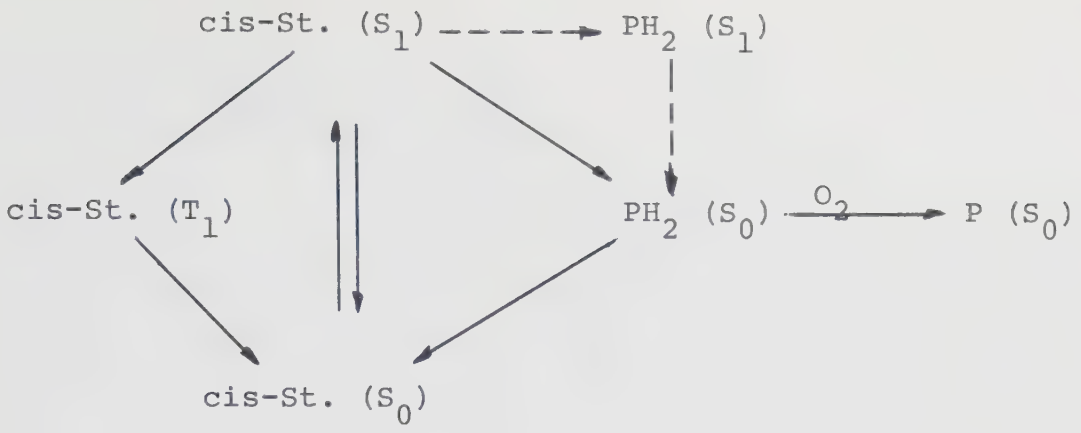
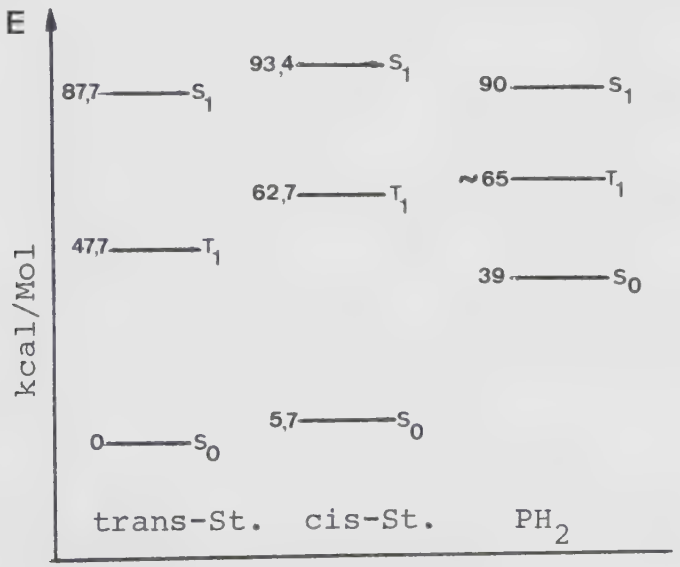


Fig. 24

cis-St.: cis-Stilben PH_2: Dihydrophenanthren P: Phenanthren

Die Cyclisierung geht vom 1. Singulettanregungszustand des cis-Stilbens aus. Der wahrscheinlichste Weg führt zum schwingungsangeregten Grundzustand PH_2, jedoch ist ein Uebergang über den Anregungszustand PH_2 (S_1) als Zwischenglied nicht völlig auszuschliessen.

Energetisch endotherm ist die Bildungsreaktion von Dihydrophenanthren (S_o) aus cis-Stilben (S_o)[24]. Die Bildungsenthalpie beträgt ca. 33 Kcal/Mol, wie aus Figur 25 ersichtlich ist.



trans-St.: trans-Stilben cis-St.: cis-Stilben PH_2: Dihydrophenanthren

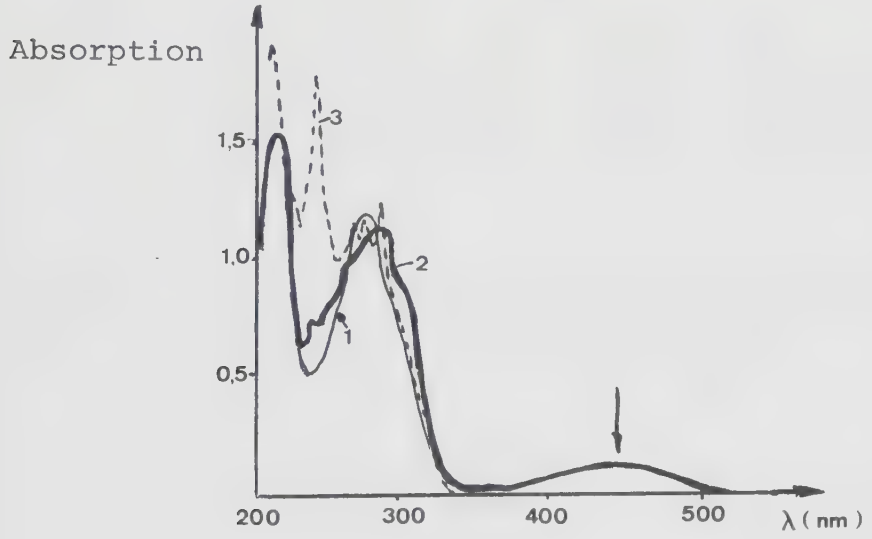
Fig. 25

c) 4a,4b-Dihydrophenanthren

Das Endprodukt dieser Photocyclisierung ist 4a,4b-Dihydrophenanthren. 4a,4b-Dihydrophenanthrene sind sehr reaktive Verbindungen. Die 4a,4b-Wasserstoff-Kohlenstoff-Bindungen sind schwach, da sie durch mehrere Doppelbindungen aktiviert werden. Deshalb ist dieses Zwischenprodukt leicht oxidierbar (Aromatisierung zu Phenanthren). MUSKAT und FISCHER[28] haben Reaktivität und physikalische Daten dieser Verbindung beschrieben.

Als weitere Reaktionsmöglichkeit, neben der Oxidation, sei die photochemische oder thermische Ringöffnung erwähnt, die ausschliesslich zu cis-Stilben führt[28,34].

Figur 26 zeigt das UV-Spektrum im Vergleich zu cis-Stilben, und Phenanthren.



1: cis-Stilben 2: 4a,4b-Dihydrophenanthren

3: Phenanthren

Fig. 26

Das λ_{max} bei 447 nm, das im Experiment gemessen wurde, stimmt gut mit SCF-MO-Berechnungen von L.S.FOSTER[35] überein, welcher

für 4a,4b-Dihydrophenanthren ein Maximum bei 440 nm errechnete. Die elektronischen Anregungsenergien werden mit der Modifikation der "variable β" der PARISER-POPLE-PARR-Methode[36,37] berechnet, bei welcher die β-Werte nach jedem Iterationsschritt als Funktion der Bindungsordnung neu berechnet werden, bis Resultatkonstanz erreicht ist.
Die Abhängigkeit der β-Werte ist gegeben durch

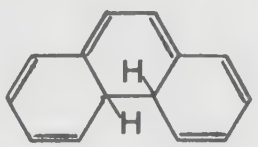
$$\beta = -A_1 p + A_o \qquad \text{(eV)}$$

p = Bindungsordnung
A_1, A_0 } Semi-empirische Parameter, die vom "two-center repulsion integral" abhängen

$$A_1 = -\frac{1}{2} k_{nm}(\sigma) \left[r_{nm}(\pi) - r_{nm}(\sigma) \right]^2$$

$k_{nm}(\sigma)$ = single-bond force constant
$r_{nm}(\pi)$ = Abstand der reinen π-Bindungslänge
$r_{nm}(\sigma)$ = Abstand der reinen σ-Bindungslänge

Für das Verfahren ist die genaue Kenntnis der Geometrie des Moleküls nicht nötig. Für das Polyensystem



mit sechs konjugierten Doppelbindungen wird für den Uebergang $S_o \longrightarrow S_1$ die Energiedifferenz $E \sim 2{,}8$ eV berechnet, was einer Absorption bei 440 nm entspricht. Die Uebereinstimmung mit dem Experiment (λ_{max} 447 nm) ist gut.
Die genaue Konfiguration der H-Atome in 4a,4b-Dihydrophenanthren ist, wegen fehlenden experimentellen Daten, nicht sicher-

gestellt. Aus dem sterischen Verlauf der Cyclisierung von substituiertem 1,3,5-Hexatrien und theoretischen Betrachtungen nach den Woodward-Hoffmannregeln[19,20] über den Verlauf elektrozyklischer Reaktionen, ist eine trans-Stellung der H-Atome zu erwarten. Der photochemische Ringschluss verläuft stereospezifisch konrotatorisch.

Erst vor kurzem wurde erstmals ein substituiertes 4a,4b-Dihydrophenanthrensystem isoliert und eindeutig charakterisiert[38]:

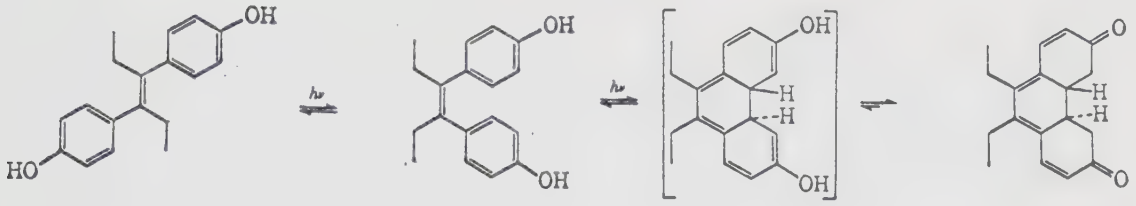


Fig. 27

Die trans-Stellung der 4a,4b-H-Atome wird dabei bestätigt durch die Beobachtung, dass im Massenspektrum der "M-2"-Peak fehlt. (Das cis-Isomere würde leicht exotherm molekularen Wasserstoff abspalten).

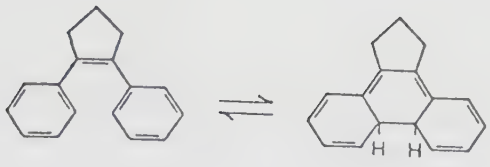
Die Quantenausbeuten für die Cyclisierung Φ_1 und für die Ringöffnung Φ_2 und deren Temperaturabhängigkeit wurden von E.FISCHER[28] bestimmt:

$$\Phi_1 \text{ (313 nm, } 0^{\circ}\text{ C)} = 0{,}1$$

$$\Phi_2 = 0{,}3$$

Die Quantenausbeute nimmt bei tieferer Temperatur ab. Die Werte für Diphenylcyclopenten zeigen dies eindeutig, da hier die mit der Photocyclisierung konkurrenzierende cis-trans Isomerie ausgeschaltet ist (Tabelle 5).

Tabelle 5:



Temp.	-187°	-173°	-160°	-140°	-120°	-70°	-20°
Φ_1	0,003	0,01	0,02	0,17	0,49	0,58	0,46

d) Bildung von Phenanthren aus 4a,4b-Dihydrophenanthren

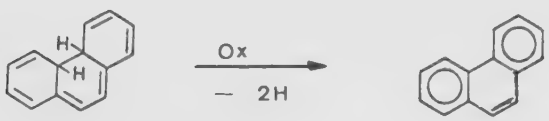


Fig. 28

Abhängigkeit vom Oxidationsmittel

Es handelt sich bei dieser Reaktionsstufe um eine Oxidation, die immer quantitativ abläuft, wenn die Photocyclisierung in Gegenwart eines Oxidationsmittels durchgeführt wird. Untersuchungen über den Einfluss der Oxidationsmittel Luft, O_2, O_2 mit J_2 und J_2 unter Stickstoff zeigen ein Ausbeutemaximum für O_2/J_2 (Tabelle 6).

Lösungsmittel	Oxidationsmittel	max. Ausbeute an Phenanthren	Referenz
Hexan	Luft	58 %	39
Hexan	O_2	52 *)	39
Hexan	- **)	20	39
Methanol	$FeCl_3$	22	39
Hexan	Luft/J_2	82	24
Hexan	N_2/J_2	keine genauen Angaben, jedoch kleiner als Luft/J_2	24

*) Ausbeute wurde anhand des UV-Spektrums bestimmt

**) Nur Stickstoff, wahrscheinlich Disproportionierung.

Als Oxidationsmittel wirksam, aber die Aufarbeitung erschwerend, sind Chloranil und Selen. Unwirksam sind Schwefel, Tellur, SeO_2 und Pd-Kohle.

Mechanismus

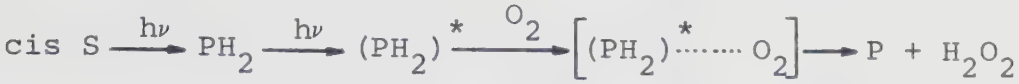
Die Oxidation kann mechanistisch photochemisch oder thermisch verlaufen[28].

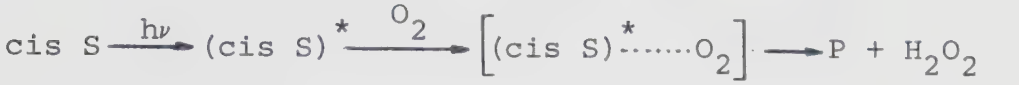
Im thermischen Fall wird ein Radikalmechanismus postuliert:

$$PH_2 + O_2 \longrightarrow PH^{\bullet} + HO_2^{\bullet}$$
$$PH^{\bullet} + O_2 \longrightarrow P + HO_2^{\bullet}$$
$$PH_2 + HO_2^{\bullet} \longrightarrow PH^{\bullet} + H_2O_2$$

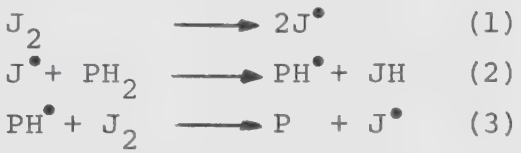
PH_2: 4a,4b-Dihydrophenanthren, P: Phenanthren

Im photochemischen Fall wird angenommen, dass ein angeregter Zustand von 4a,4b-Dihydrophenanthren oder direkt ein angeregter Zustand von cis-Stilben mit O_2 einen Komplex bildet, der in die Endprodukte zerfällt.





Bei J_2/N_2 als Oxidationsmittel kann Jod als Molekül J_2 oder als Radikal $J^{\bullet}$ als H-Acceptor wirken. Enthalpieberechnungen zeigen einen energetisch günstigeren Verlauf bei der H-Abstraktion mit $J^{\bullet}$ aus PH_2[24].



Die Reaktionsschritte (2) und (3) wurden als exotherm berechnet.

2.3 Anwendung der oxidativen Photocyclisierung in der Coronaphensynthese

2.3.1 Synthesewege

Die Synthese von [12]Coronaphen sollte über Zwischenstufen realisierbar sein, welche durch eine Photocyclisierung erhalten werden könnten. Besonders in den nachfolgenden 2 Syntheseprojekten könnte der Aufbau von [12]Coronaphen durch eine photochemische Cyclodehydrierung abgeschlossen werden.

a) Aufbau des makrocyclischen Systems durch Wurtzreaktion mit 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren[3] (Fig. 29).

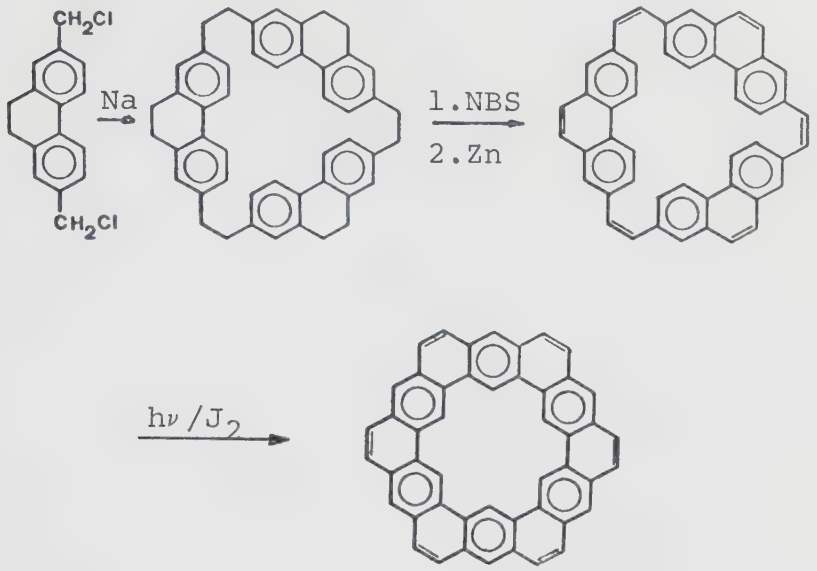


Fig. 29

Sofern der Ringschluss von [2³] (2,7)Phenanthrenophantrien zu [12] Coronaphen mechanistisch analog der Photocyclisierung von Stilben zu Phenanthren verläuft, sollte nachfolgendes Hexahydroderivat als Zwischenstufe formuliert werden können (Figur 30):

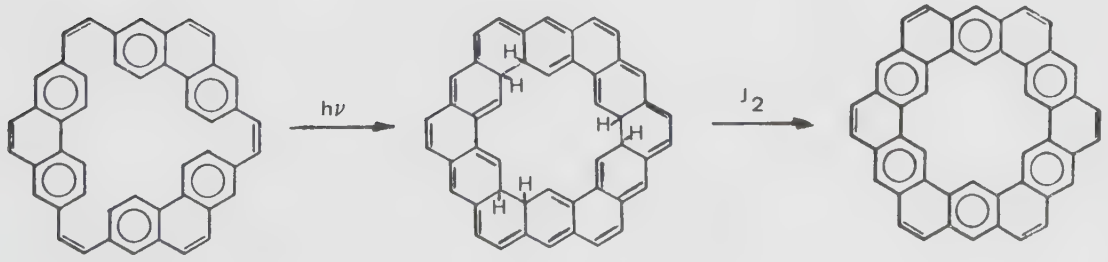


Fig. 30

Dieses Zwischenprodukt lässt sich mit Dreiding-Modellen spannungsfrei aufbauen.

b) Aufbau des Makrocyclus durch Wurtz-Reaktion mit ω,ω'-Dichlor-m-xylol[2] (Fig. 31).

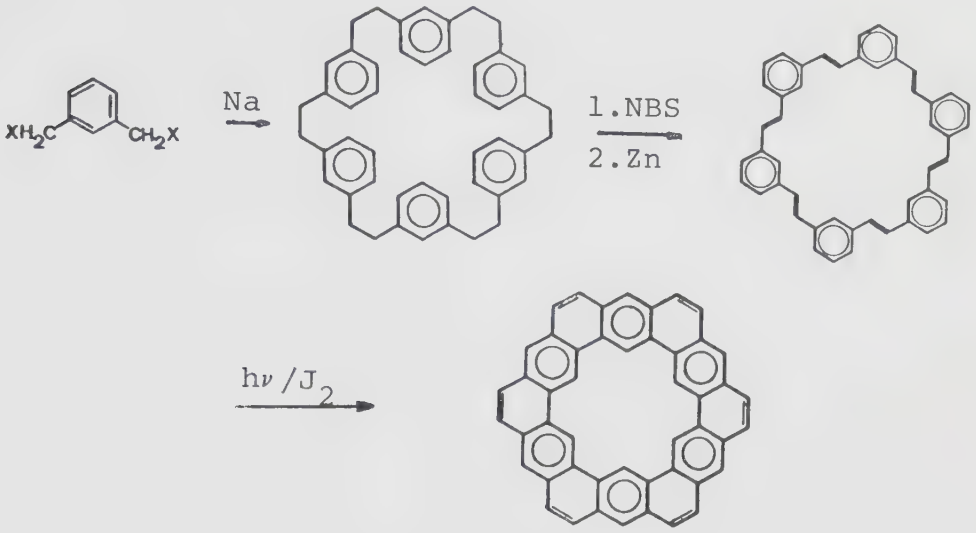


Fig. 31

Die in Fig.32 dargestellten 4a,4b-Dihydroverbindungen sollten dabei intermediär durchlaufen werden.

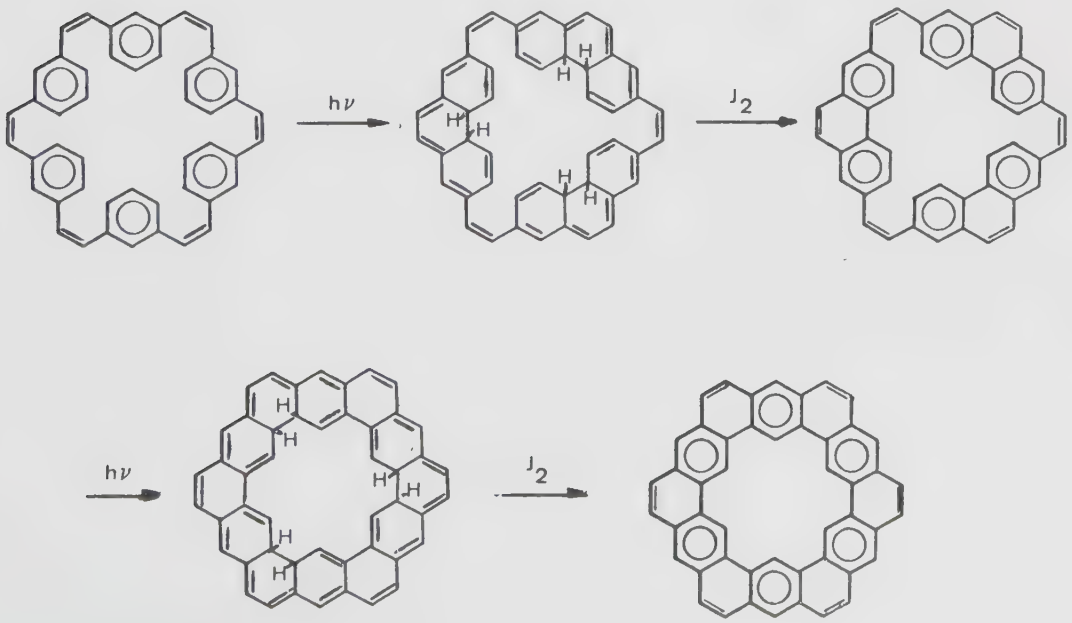


Fig. 32

Für alle vorgeschlagenen Schritte der oxidativen Photocyclisierung in der Coronaphensynthese lassen sich Zwischenprodukte formulieren, welche dem 4a,4b-Dihydrophenanthren analoge Strukturen besitzen. Zum Teil ist dabei mehrmaliger konsekutiver Ringschluss mit H-Abstraktion notwendig.
Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln sollten die zwei H-Atome an den Ringschlusstellen trans zueinander stehen.

2.3.2 Theoretisch mögliche Konkurrenz- und Nebenreaktionen

a) Dimerisierung von substituierten Aethylenen

Die photochemische Dimerisierung von Aethylen und substituierten Aethylenen ist sehr genau untersucht und in der Literatur beschrieben[20,40,41]. Eine Dimerisierung von Stilben wurde schon 1902 beobachtet[42]. Aufgrund der Röntgenstrukturanalyse konnte dem Dimeren die zentrosymmetrische Struktur zugeordnet werden[43]:

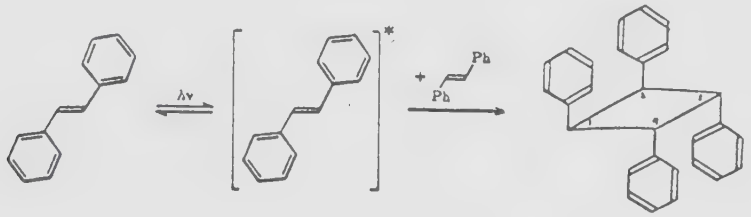


Fig. 33

Dimerisierungen werden bei Konzentrationen von ca. 1 Mol/Lt. durchgeführt. In stark verdünnten Lösungen ($\leq 10^{-2}$ molar) wird dieser Reaktionsablauf aber nicht beobachtet.

Eine Dimerisierung in der Coronaphensynthese würde zu dem in Figur 34 schematisch dargestellten Molekül führen.

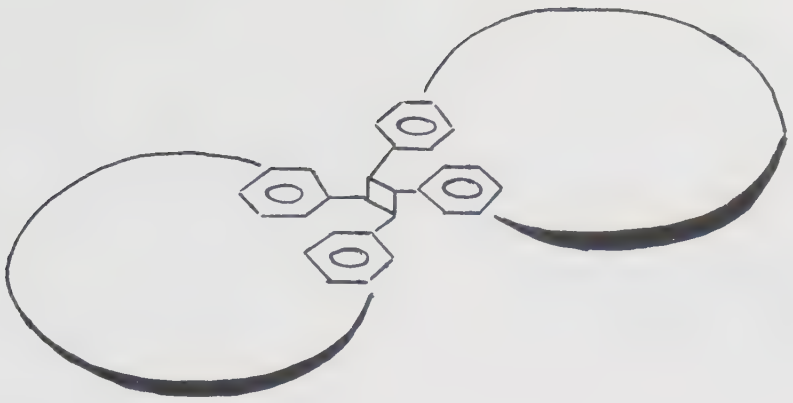


Fig. 34

b) Dimerisierung an der 9,10-Stellung im Anthracengerüst

Nach der oxidativen Photocyclisierung zu [12]Coronaphen werden sechs Reaktionsstellen gebildet, die möglicherweise in ihrer Reaktivität mit der 9,10-Stellung des Anthracens vergleichbar sind.

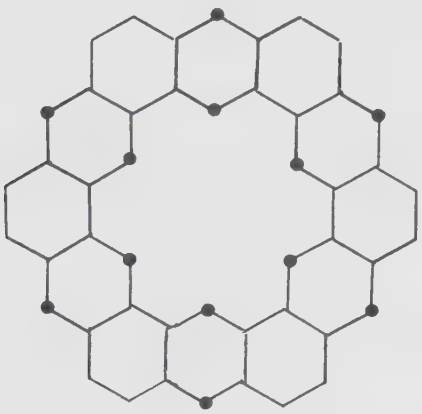


Fig. 35

Eine Dimerisierung des [12]Coronaphens, die der Photodimerisierung von Anthracen entspricht, ist formulierbar.[44)]

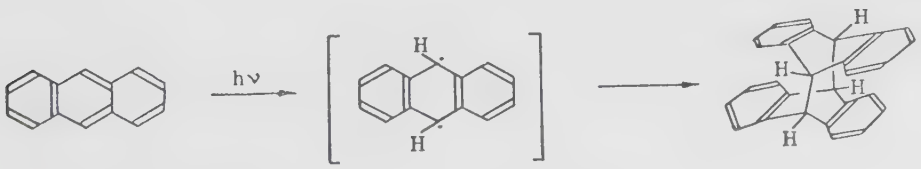
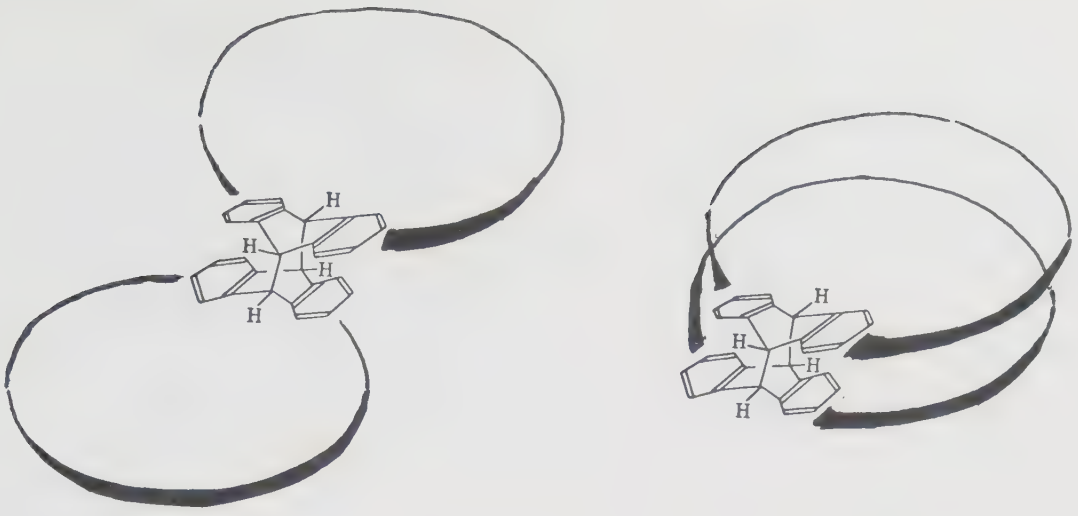


Fig. 36

Dabei sind die Isomeren anti (I) und syn (II) denkbar (Fig. 37).



I II

Fig. 37

c) Peroxidbildung

Die Aufnahme von Sauerstoff unter photochemischen Bedingungen ist bekannt und war Gegenstand unzähliger photochemischer Untersuchungen. Vor allem die der 9,10-Stellung des Anthracens entsprechenden Substrukturen in [12]Coronaphen können zur Peroxidbildung führen.

Neuere Arbeiten machen für eine solche Oxidation nachfolgenden Reaktionsablauf wahrscheinlich[45]:

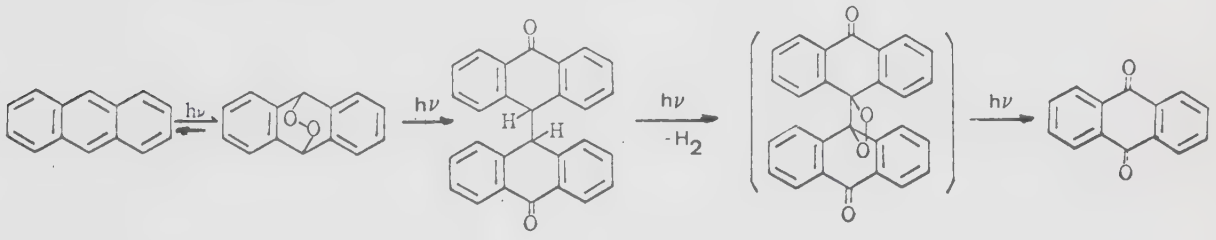


Fig. 38

Uebertragen auf die analogen Reaktivitätsstellen in [12]Coronaphen lassen sich die in Fig. 39 dargestellten möglichen Nebenprodukte I, II und III formulieren:

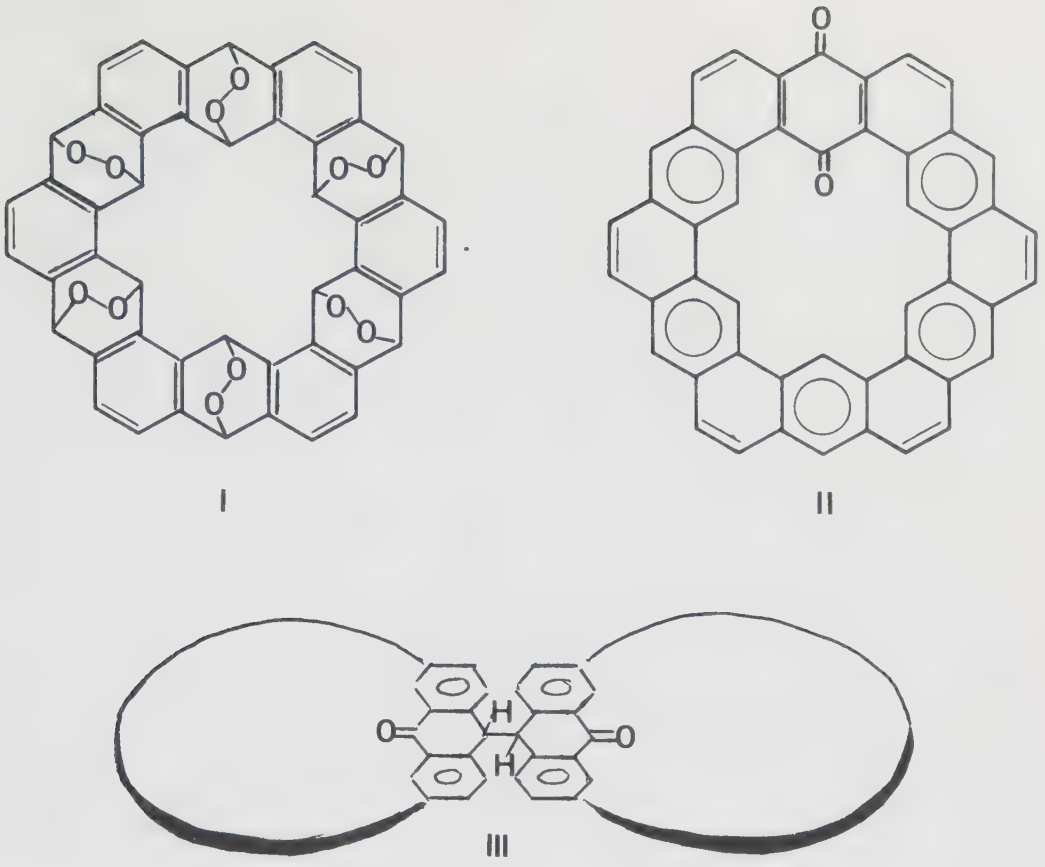


Fig. 39

Für die Bildung von I haben wir starke Indizien[46]. So ergab die Analyse des Endproduktes eines Bestrahlungsversuches aus der Reaktion

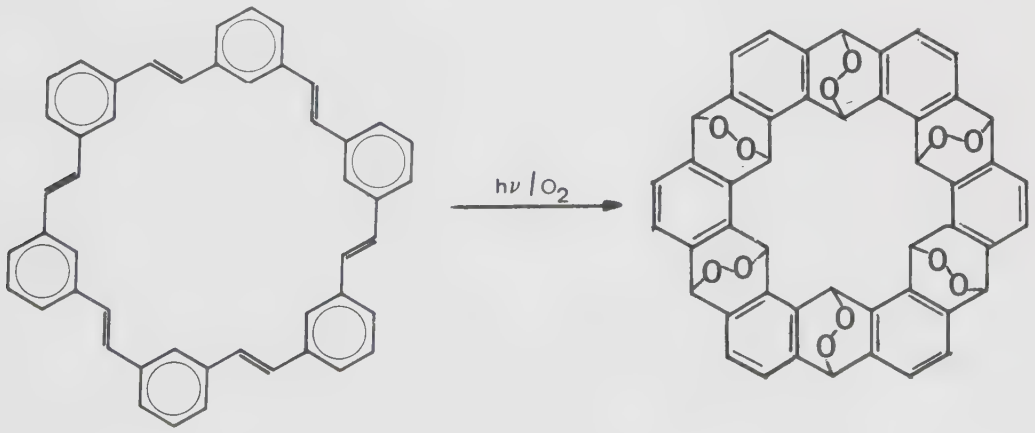


Fig. 40

ein Produkt, dessen Analyse die Aufnahme von 12 Sauerstoff-

atomen ergab. Diese Reaktion ist deshalb beachtenswert, weil die Bildung von Anthracenperoxid aus Anthracen in 10^{-2} molarer Lösung quantitativ erfolgt. Für die Bildung von Anthrachinon (II) sind höhere Konzentrationen und extrem lange Belichtungszeiten (50 Std.) erforderlich. Zudem ist die Bildung von II wegen der hohen sterischen Hinderung im Zentrum des Makrozyklus aus stereochemischen Gründen benachteiligt.

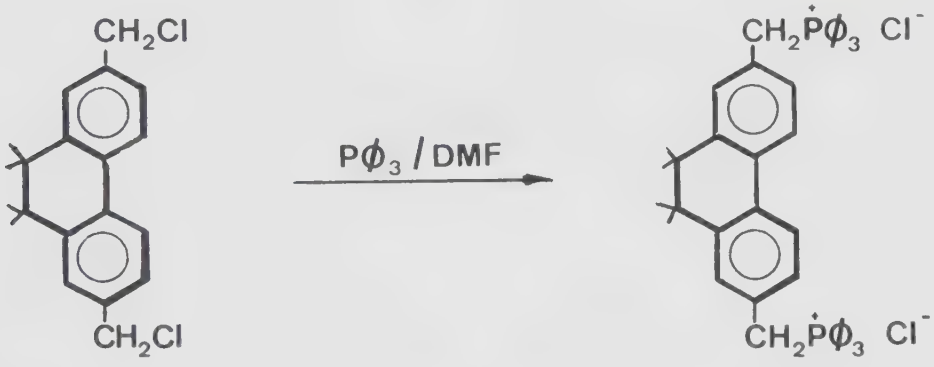
Die Dimerisierung zu III ist a priori nicht auszuschliessen. Sie dürfte jedoch nach Fig. 38 zu II zerfallen.

In Anbetracht dieser möglichen Nebenreaktionen entschlossen wir uns, den Reaktionsablauf der Photocyclisierung an einem Modellversuch zu studieren und anschliessend die daraus gewonnenen Resultate und Erfahrungen auf die Coronaphensynthese zu übertragen.

3. MODELLVERSUCH

3.1 Synthese von 2,7-Di-styryl-9,10-dihydrophenanthren

Geeignet als Modellversuch für die oxidative Photocyclisierung schien uns 2,7-Di-styryl-9,10-dihydrophenanthren, weil es mit guter Ausbeute herzustellen ist und ähnliche Löslichkeitseigenschaften erwarten liess wie [2³] (2,7) Phenanthrenophantrien, dem Ausgangsprodukt der entsprechenden Stufe in der Coronaphensynthese (Kapitel 4). Dieses Dien wurde über eine Wittig-Reaktion hergestellt. Umsetzen von 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren (I) mit Triphenylphosphin in DMF führte zu 2,7-Di-methyl-9,10-dihydrophenanthren-ω,ω'-bis-triphenylphosphoniumchlorid (II).



I Fig. 41 II

Ueberführung in das entsprechende Betain durch Einwirkung von Phenyllithium und anschliessende Reaktion mit Benzaldehyd lieferte das Diolefin III (Fig. 42), welches durch Elution mit CH_2Cl_2 an einer Aloxsäule gereinigt wurde.
Das Molekulargewicht ist durch einen deutlichen Molekel-Ionenpik bei m/e 384 und den "M^{++}"-Pik bei m/e 192 sichergestellt (Fig. 44).

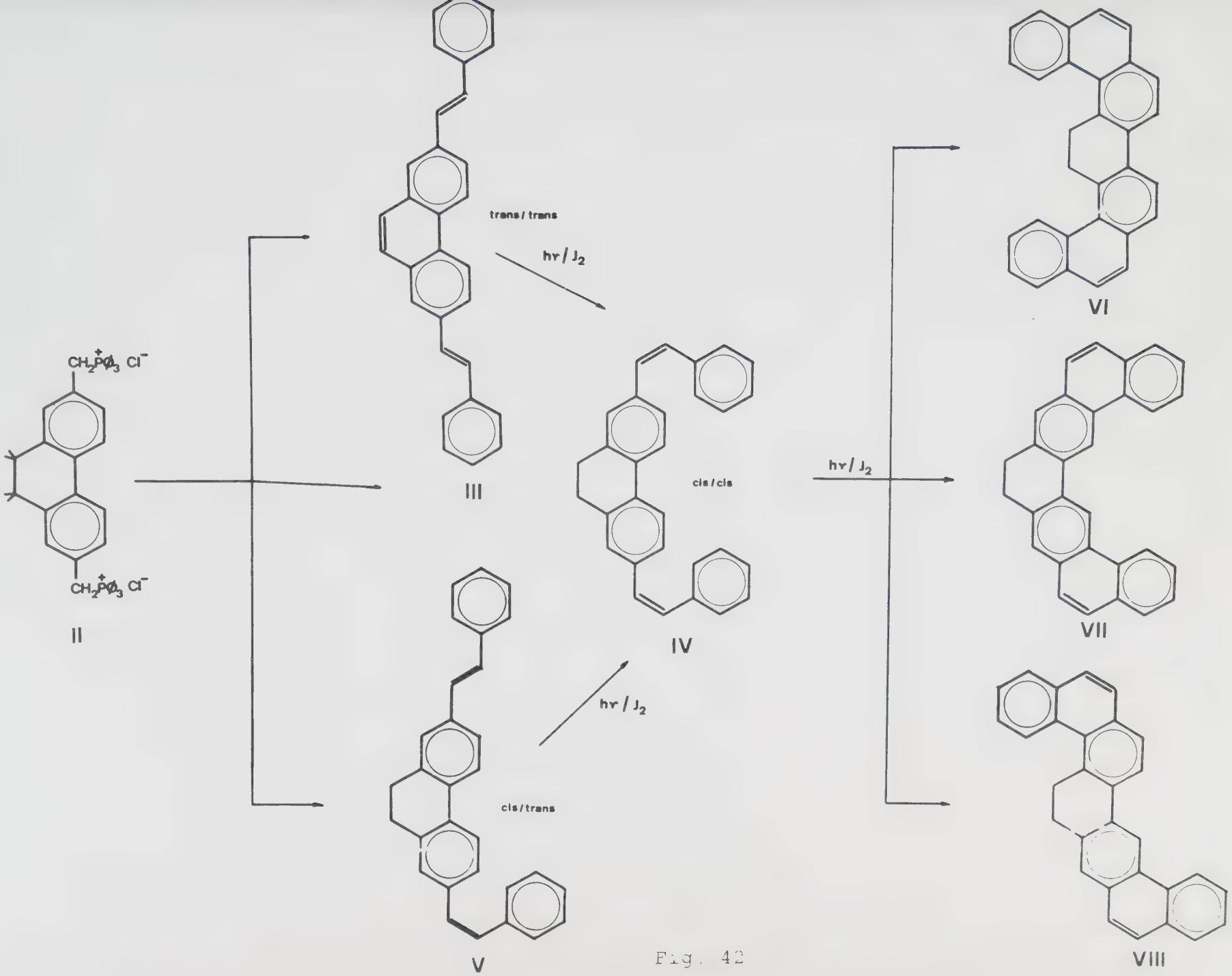

$CH_2\overset{+}{P}\phi_3\ Cl^-$
$CH_2\overset{+}{P}\phi_3\ Cl^-$
II
trans / trans
hν / J_2
III
cis / cis
IV
hν / J_2
cis / trans
V
hν / J_2
VI
VII
VIII

Fig. 42

WITTIG[47] postuliert die in Figur 43 dargestellte Reaktionsfolge:

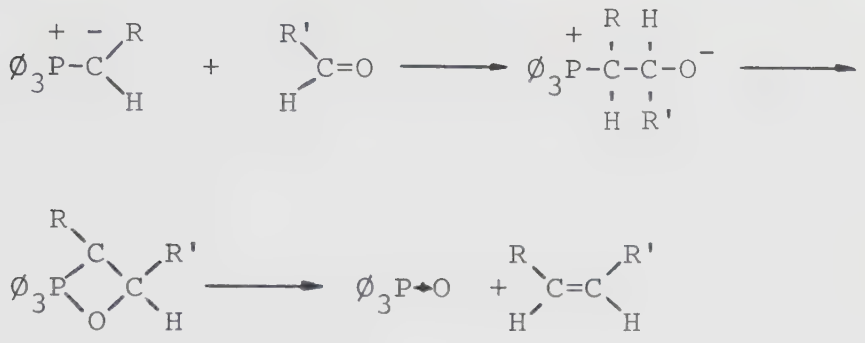


Fig. 43

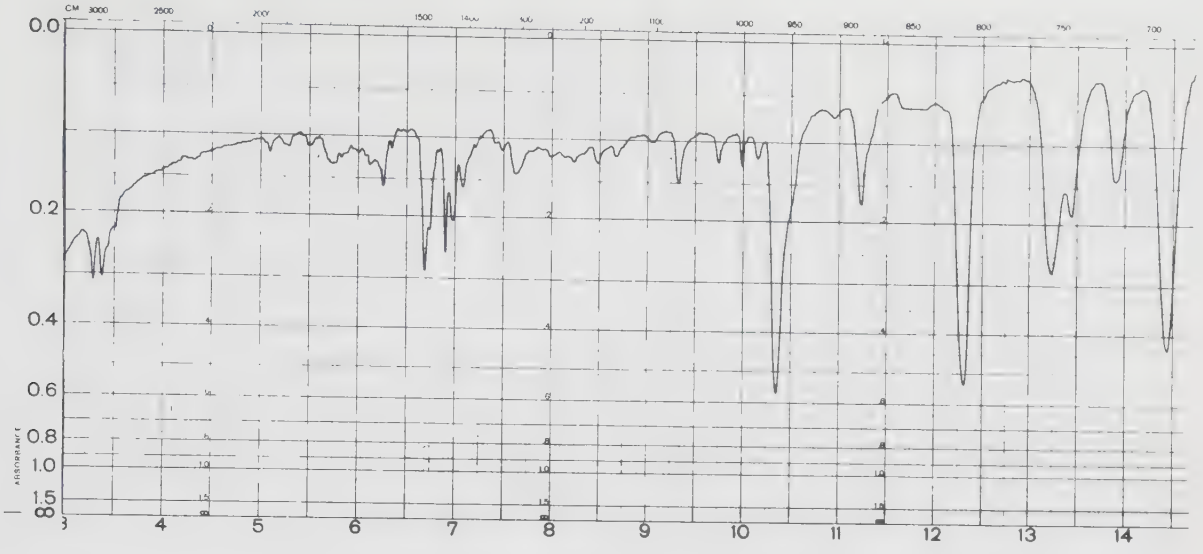
Die Carbonyl-Olefinierung führt nach SCHLOSSER[48] zu einem Isomerengemisch, da sich zwei gegenläufige Effekte konkurrenzieren:

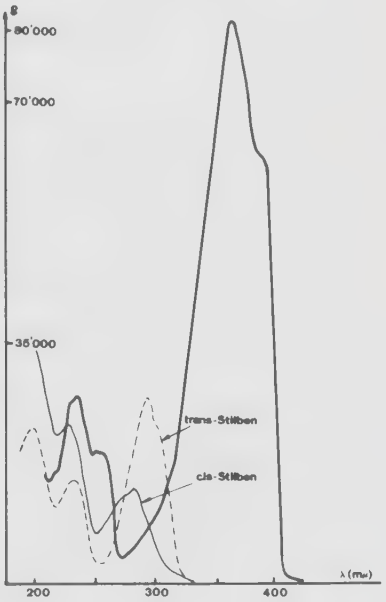
a) Phosphor-Ylide und Aldehyde vereinigen sich unter kinetischer Kontrolle bevorzugt zum erythro-Betain und liefern, wenn man die Betainbildung irreversibel macht, überwiegend cis-Olefin.

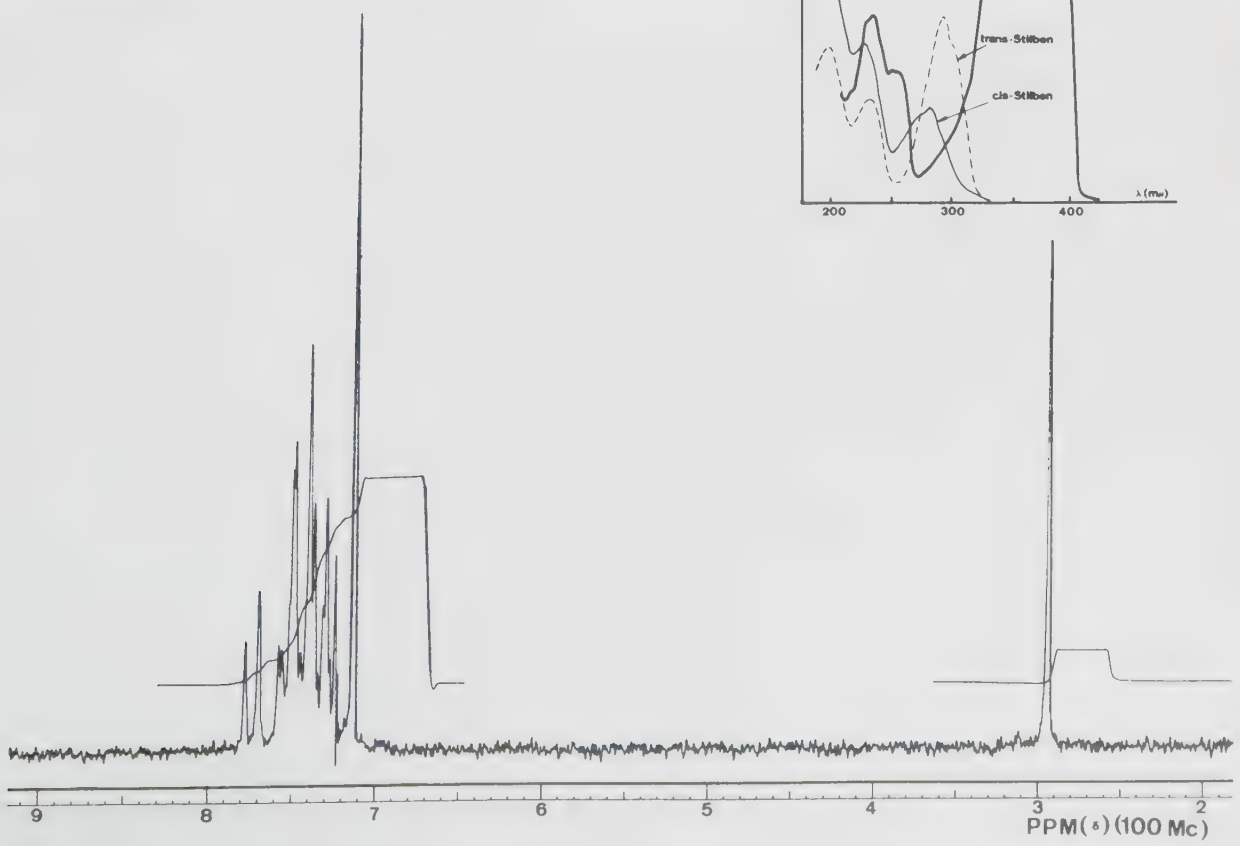
b) Thermodynamisch ist das threo-Betain stabiler, so dass bei rascher Einstellung des Diastereomeren-Gleichgewichts zwischen erythro- und threo-Betain hauptsächlich trans-Olefine entstehen.

Wie aus Figur 42 ersichtlich ist, können a priori die drei Isomeren III, IV und V entstehen, je nachdem ob die Substituenten an den Doppelbindungen cis oder trans zueinander stehen. Trotzdem die Einflüsse von Substituenten, der Reaktionstemperatur und der Art des in der Reaktion gebildeten Lithiumhalogenids eigehend untersucht wurden[48], lässt sich aus diesen Arbeiten keine Voraussage über die Stereochemie der Doppelbindungen unserer Modellverbindung ableiten. Eine Diskussion der spektroskopischen Daten dieses Moleküls (Fig. 44), vor allem der Vergleich mit den Spektren von cis- und trans-Stilben, soll darüber Aufschluss geben.

Figur 44: Spektroskopische Daten von 2,7-Di-styryl-9,10-dihydrophenanthren.







Die wichtigsten Banden im IR-Spektrum mit ihrer Zuordnung sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7:

3030	C-H Stretching	Olefinisches H
2960	C-H Stretching	Aliphatisches H
1600		
1580	Skelettschwingungen	Aryl-H
1500		
1450		
970	C-H-out of plane	transständige olefinische H
760	Aryl-H out of plane	monosubst. Aromat

Da die C-H-"out-of-plane"-Deformationsbande bei 970 nm sehr ausgeprägt ist, und das Spektrum ausserdem im Fingerprint-bereich eine auffallende Aehnlichkeit mit dem IR-Sepktrum von trans-Stilben zeigt, ist anzunehmen, dass die trans-Olefinierung dominiert und vorwiegend das Isomere mit trans-Doppelbindungen entsteht.

Das UV-Spektrum von 2,7-Di-styryl-9,10-dihydrophenanthren ist in Figur 44 den Spektren von cis- und trans-Stilben gegenübergestellt. Die strukturelle Aehnlichkeit der Banden mit denjenigen von trans-Stilben erhärtet die Annahme, dass das trans/trans-Isomere (III) isoliert wurde. Die bathochrome Verschiebung des λ_{max} (Δ = + 70 nm) und die grössere Extinktion dieser Bande (ϵ_{max} = 81.000) sind mit der erweiterten Konjugation über das ganze Molekül gut erklärbar.

Die Protonen und die ihr zugeordneten chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 8 dargestellt.

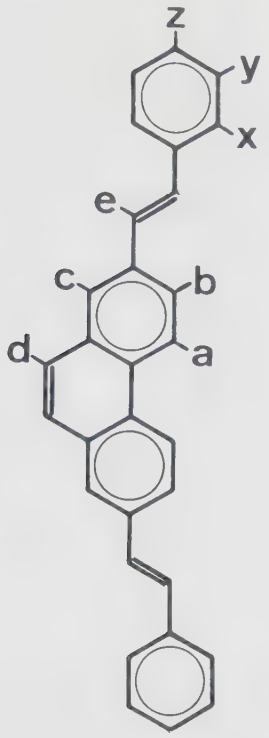


Tabelle 8:

Chemische Verschiebung der Protonen von 2,7-Di-styryl-9,10-dihydrophenanthren aufgenommen in $CDCl_3$ + DMSO-d_6 bei 100 MHz mit TMS als internem Standard (δ in ppm)

H_a	H_b	H_c	H_d	H_e	$H_{x,y,z}$	J_{ab}	J_{bc}
7,72	7,56	7,52	2,94	7,12	7,40-7,30	8Hz	2Hz

Die H_a- und H_b-Protonen geben Anlass zur Ausbildung eines AB-Systems (J_{ab} = 8Hz), wobei das Doublett bei höherem Feld durch die meta-Kopplung mit dem H_c-Proton weiter aufgespalten ist (J_{bc} = 2Hz). Die magnetische Anisotopie des π-Elektronensystems ist die Ursache für die unterschiedliche Abschirmung der Protonen in mehrkernigen Aromaten. Die H_a-Protonen absorbieren bei tiefstem Feld, weil sie der grössten Anzahl aromatischer Kerne benachbart sind[49]. Die H_d-Protonen erscheinen als Singulett

bei δ 2,94 ppm. Dieser Wert wurde allgemein in 9,10-Dihydrophenanthrensystemen beobachtet[6].
Die olefinischen Protonen erscheinen bei 7,12 ppm und zeigen keine Aufspaltung. Die chemische Verschiebung dieser H_e-Protonen spricht ebenfalls für das Vorliegen einer trans/trans-Verbindung. Der δ-Wert (7,12 ppm) entspricht demjenigen von trans-Stilben (im gleichen Lösungsmittel)[50,51].

cis-Stilben	(in $CDCl_3$)	6,55 ppm (S)
trans-Stilben	(in $CDCl_3$)	7,10 ppm (S)

Die Protonen der endständigen Phenylringe $H_{x,y,z}$ geben Anlass zur Ausbildung eines schwer analysierbaren Multipletts im Bereiche von δ = 7,40 bis 7,30 ppm.

3.2 Oxidative Photocyclisierung von 2,7-Di-styryl-9,10-dihydrophenanthren

Wie am Beispiel der Photochemie von Stilben gezeigt wurde, ist es nicht von Bedeutung, ob das Olefin in der cis- oder trans-Form vorliegt, weil der Photocyclisierung immer eine trans-cis-Isomerisierung vorangeht, die ein photostationäres Gleichgewicht mit vorwiegend cis-Stilben liefert, welches dann in einer zweiten Reaktionsstufe über ein 4a,4b-Dihydrophenanthren zu Phenanthren oxidiert wird. III wurde in einer $5 \cdot 10^{-4}$ molaren Lösung in Cyclohexan unter N_2 und mit J_2 als Oxidationsmittel bestrahlt. Peroxidbildung und Dimerisierung, häufige Nebenreaktionen bei photochemischen Prozessen, sollten unter diesen Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden können. Die Reaktion kann mit Hilfe der UV-Spektroskopie verfolgt werden. Die Abnahme der Extinktion der Bande bei 365 nm (Edukt) diente als Mass für die zeitliche Veränderung der Konzentration des Diolefins (Fig. 45).

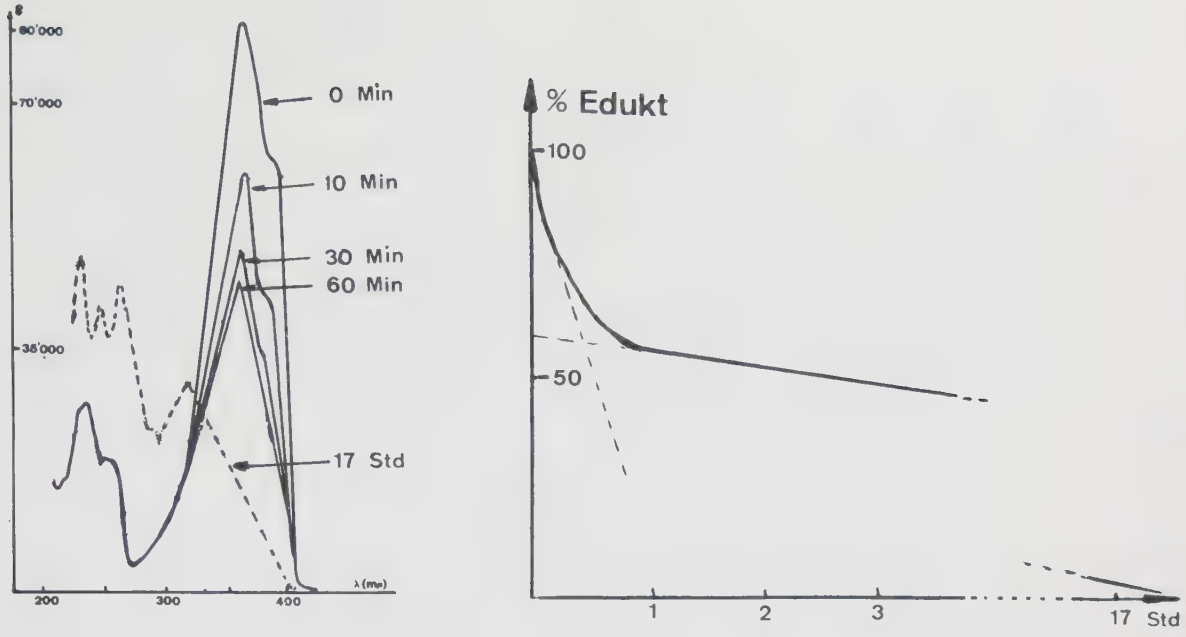


Fig. 45

Die anfänglich rasche Abnahme an Edukt wird dadurch erklärt, dass die Bildung an cis-cis-Isomerem (mit kürzerwelligem Absorptionsmaximum) wesentlich schneller verläuft als die Cyclodehydrierung.

Das Massenspektrum des umkristallisierten Reaktionsproduktes zeigt einen intensiven Molekel-Ionen-Pik bei $^{m}/e$ 380, den wir 6,7-Dihydro-1.2,11.12-dibenzopentaphen (VI) zuordnen. Interessant an dem Spektrum ist das Auftreten von Piks bei 378,376 und 374. Diese Piks erklären sich aus der Dehydrierung der 9,10-Stellung der Dihydrophenanthrenuntereinheit und weiteren Cyclodehydrierungen unter 5-Ringbildung (Fig. 46) wie sie schon früher bei ähnlichen Systemen im Massenspektrograph gefunden wurden[1)].

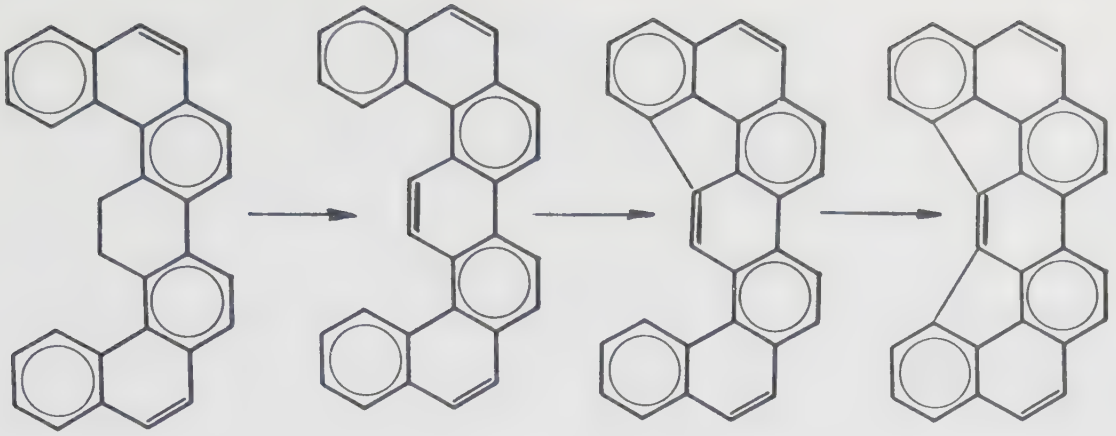


Fig. 46

Es ist deshalb anzunehmen, dass das Isomere VI bevorzugt gebildet wird. Das UV-Spektrum zeigt Absorptionsmaxima bei 230,252,270 und 328 nm, wogegen das Edukt durch ein Maximum bei 365 nm charakterisiert ist.
Dieser Modellversuch zeigt, dass die Photocyclisierung von Olefinsystemen ohne Sauerstoff und in grosser Verdünnung glatt zum vollaromatischen Kohlenwasserstoff führt. Eine UV-spektroskopische Verfolgung der Reaktion (Endpunktbestimmung) scheint zur Verhinderung von Folgereaktionen sinnvoll zu sein.

4. VERSUCHE IN DER [12]CORONAPHENREIHE

4.1 NBS-Dehydrierungen an 9,10-Dihydrophenanthrensystemen

Eine beliebte Methode zur Strukturbestimmung von Hydroaromaten besteht in ihrer Dehydrierung zu bekannten aromatischen Systemen. Bei den üblichen Dehydrierungsverfahren mit Schwefel, Selen, Platin oder Palladium muss bei Temperaturen zwischen 250 und 450° C gearbeitet werden, so dass oft Umlagerungen oder nachträgliche Ringschlussreaktionen nicht ausgeschlossen werden können[52]. Solche Nebenreaktionen kann man vermeiden, wenn die Dehydrierung bei wesentlich tieferer Temperatur mit N-Brom-succinimid in CCl_4 durchgeführt wird.
Diese Reaktion wurde erstmals durch R.A.BARNES et al.[53] näher untersucht. Der Dehydrierung liegt in den meisten Fällen ein Bromierungs-Dehydrobromierungs-Mechanismus zugrunde. Das primär entstehende Bromierungsprodukt (Wohl-Ziegler-Reaktion) kann, je nach seiner Stabilität, beobachtet und u.U. isoliert werden (Tetralin ⟶ Naphthalin), oder es zerfällt unter den Reaktionsbedingungen (Kochen in CCl_4) spontan in HBr und den dehydrierten Kohlenwasserstoff (1-(β-Phenyl-äthyl)-cyclohexen-(1) ⟶ Stilben).

NBS-Dehydrierung von 2,7-Di-halogenmethyl-9,10-dihydrophenanthren. - Wir haben uns im Zusammenhang mit der Synthese höherer, kondensierter Ringsysteme für die Tieftemperaturdehydrierung von 9,10-Dihydrophenanthrenen interessiert. R.PAIONI und W.JENNY[54] stellten fest, dass 9,10-Dihydrophenanthren bei der Einwirkung von 1,1 Mol N-Brom-succinimid unter radikalischen Bedingungen praktisch quantitativ zu Phenanthren dehydriert werden kann.

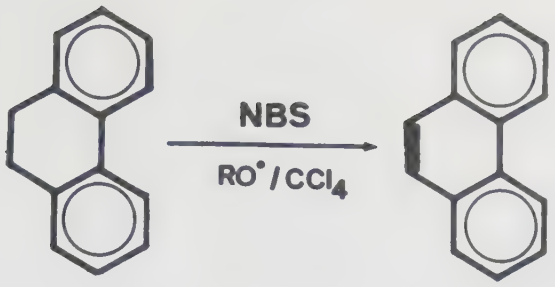


Fig. 47

Phenanthren bildet nach Ng.Ph. BUU-HOI[55] mit NBS relativ leicht 9-Brom-phenanthren. Ein grösserer Ueberschuss an NBS ist darum bei der erwähnten Dehydrierungsreaktion unbedingt zu vermeiden. Mit NClS erhielten wir ein ähnliches Resultat (Ausbeute an Phenanthren 82 % d.Th.).

Es hat sich gezeigt, dass die NBS-Dehydrierung auch bei Anwesenheit von Halogenmethylgruppen durchführbar ist. In diesem Falle versagen die klassischen Dehydrierungsmethoden vollständig.
2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren (I) liefert bei der Einwirkung von 1 Mol NBS in CCl_4 bei Gegenwart von Dibenzoylperoxid glatt 2,7-Di-chlormethyl-phenanthren (IX) (vgl. Fig. 48).
Das entsprechende Di-brommethylderivat XI kann bequem über 2,7-Di-jodmethyl-9,10-dihydrophenanthren (X) dargestellt werden. Die Verbindung X erhält man beim Verkochen von I mit NaJ in Aceton in einer Ausbeute von 56 % d.Th. Sie kristallisiert aus Aceton in gelben Nadeln, welche scharf bei 167 °C schmelzen. Wird das Di-jodmethylderivat X in CCl_4 bei Gegenwart von Pyridin mit NClS unter Lichtausschluss erwärmt, so bildet sich - ohne dass eine nachweisbare Dehydrierung erfolgt - die Verbindung I wieder zurück. Eine analoge Halogenaustauschreaktion kann auch beobachtet werden, wenn X unter radikalischen Bedingungen mit NBS umgesetzt wird (X→XI). Die

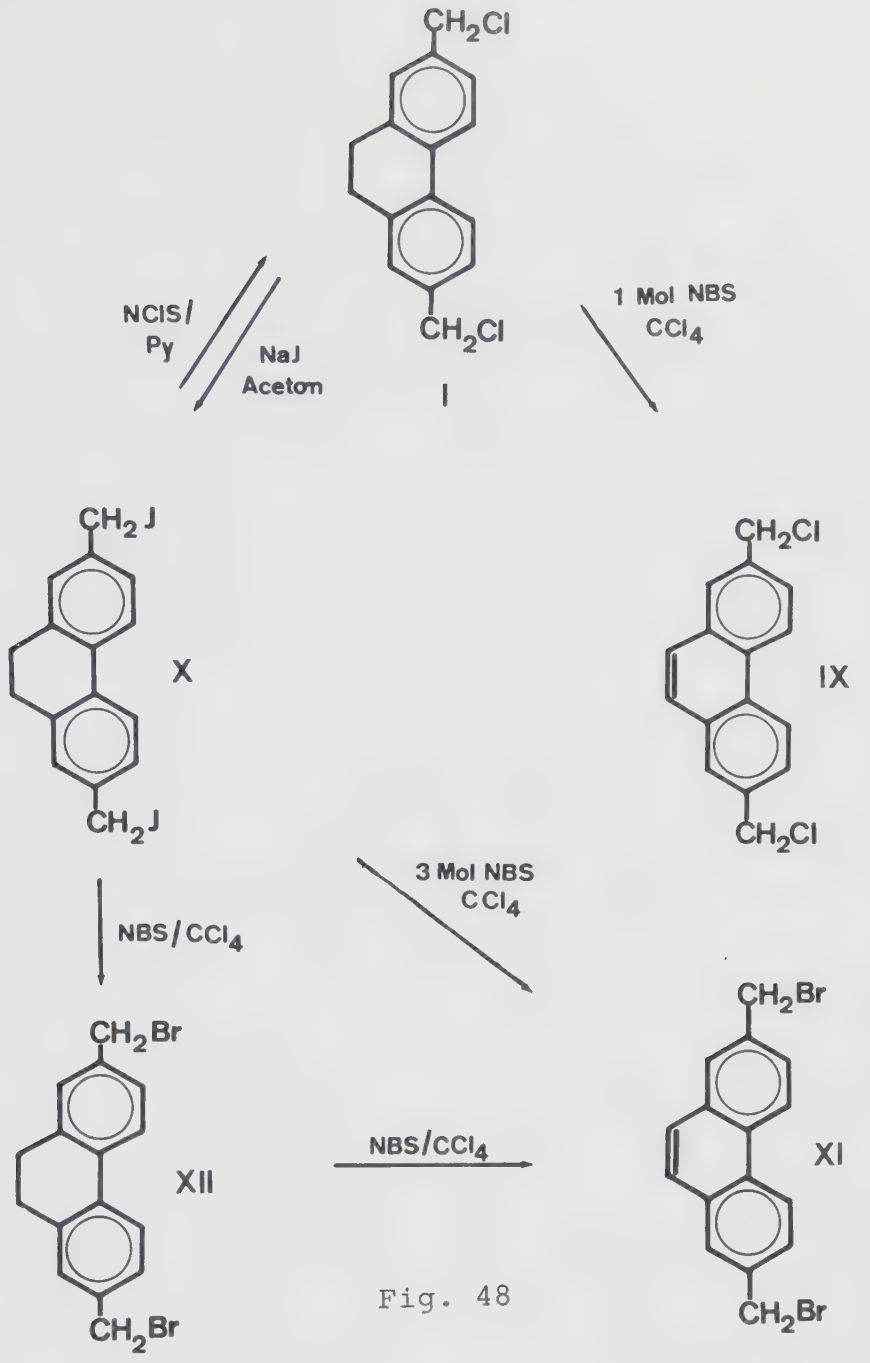


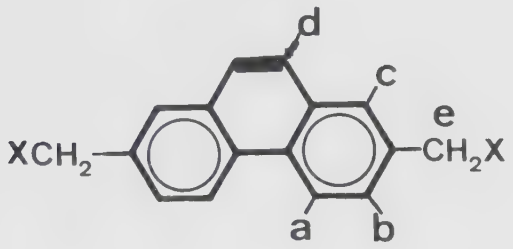
Fig. 48

Substitutionsreaktion scheint merklich schneller als die Dehydrierungsreaktion zu verlaufen. Bei der Umsetzung von X mit weniger als 3 Mol NBS erhält man ein Rohprodukt, in welchem nach der massenspektrometrischen Analyse hauptsächlich 2,7-Di-brommethyl-9,10-dihydrophenanthren XII vorliegt. Das Präparat scheint nur Spuren an 2,7-Di-jodmethyl-phenanthren zu enthalten.

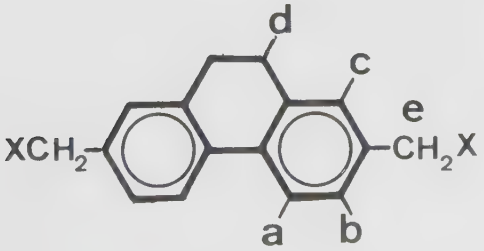
Die Struktur der neuen Phenanthrenderivate IX, X und XI wur-

de durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten sichergestellt. Die wichtigsten physikalischen Daten sind in Tabelle 9 aufgeführt. In den NMR-Spektren der dehydrierten Verbindungen IX und XI ist das eine Signal des H_b-Anteils (ortho-Kopplung) im AB-System durch das H_d-Singulett überdeckt. Die Verbindungen werden mit den bis anhin aus der Literatur bekannten Daten anderer Halogenmethylderivate von Phenanthren resp. Dihydrophenanthren verglichen.

Tabelle 9. Physikalische Daten von IX, X und XI (NMR-Spektren aufgenommen in $CDCl_3$ bei 100 MHz und mit Tetramethylsilan als internem Standard; δ in ppm).



X =	Smp. °C	NMR H_a^*	H_b^*	H_c^*	H_d	H_e	J_{ab}	J_{bc}
Cl (IX)	164	8,60	7,65	7,85	7,69	4,77	9Hz	2Hz
Br (XI)	189-190	8,55	7,60	7,79	7,63	4,59	9Hz	2Hz



X =	Smp. °C	NMR H_a^*	H_b^*	H_c^*	H_d	H_e	J_{ab}	J_{ab}	Ref.
Cl	140-142	7,79	7,28	7,5	2,83	4,58	12Hz		6
Br	157-158								56
J (X)**	167	7,60	7,26	7,22	2,82	4,46	8Hz	2Hz	

* Schwerpunkt der Multiplette

** NMR-Spektrum in CCl_4 aufgenommen

Die Molekulargewichte der neuen Verbindungen ergaben sich aus den Massenspektren, in welchen intensive Molekel-Ionen-Pike bei den berechneten Massenzahlen erscheinen.

4.2 Versuche zur Synthese des [12]Coronaphengrundgerüsts durch Einwirkung von ACl_3 auf Hexahydro-[2^3](2,7)phenanthrenophan in CS_2

Entsprechend dem in Figur 49 angegebenen Reaktionsschema sollte versucht werden, mit Hilfe der Scholl'schen Reaktion das vollständige C-Gerüst des [12]Coronaphens aufzubauen.

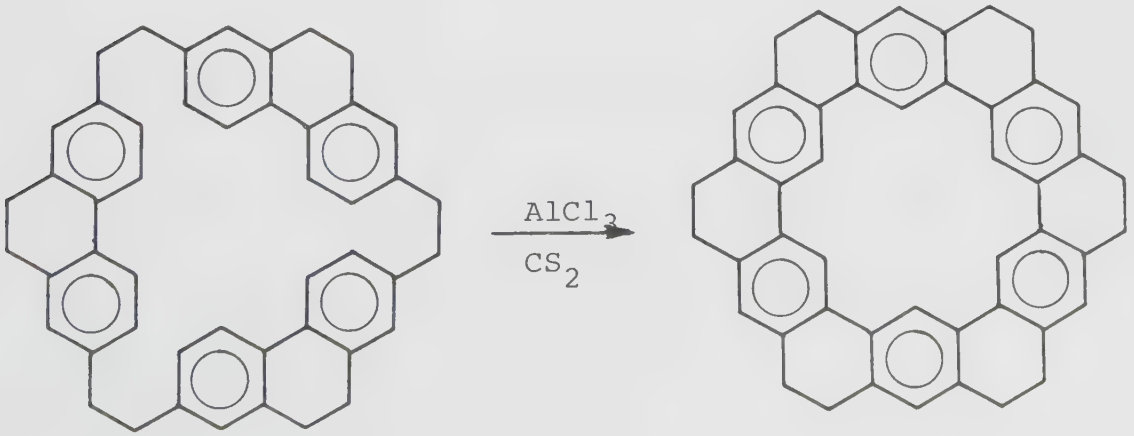


Fig. 49

Die Reaktion, die mechanistisch im ersten Schritt aus einer Protolyse, im zweiten Schritt aus einer elektrophilen Substitution besteht, zeigt auch in unserem Falle eine Dehydrierung. Dies geht aus den massenspektrometrischen Untersuchungen des Reaktionsproduktes klar hervor. Figur 50 zeigt einen Ausschnitt aus dem Massenspektrum des Reaktionsproduktes, das einen höchsten Pik bei 612 zeigt. Daneben sind aber weniger und stärker dehydrierte Produkte nachweisbar.

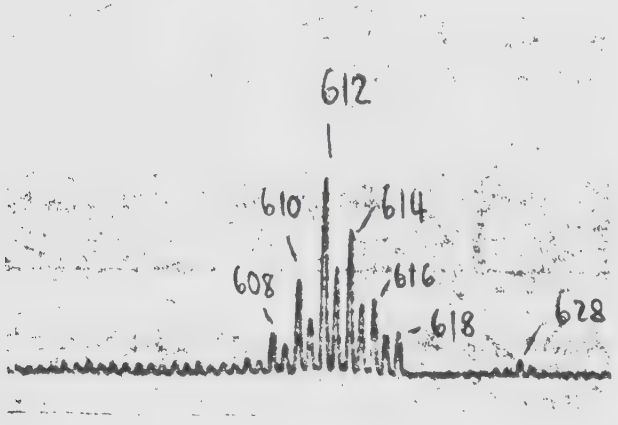


Fig. 50

Weder durch Aenderung der Versuchsbedingungen (Reaktionsdauer, $AlCl_3$-Ueberschuss, HCl-Zugabe) noch durch aufwendige säulenchromatographische Auftrennungen oder Nachdehydrieren mit Pd/Aktivkohle in Aethylenglykol bei 270° gelang es, ein einigermassen einheitliches Reaktionsprodukt zu fassen.

4.3 Synthese von $[2^3]$(2,7)Phenanthrenophan

Die Synthese von $[2^3]$(2,7)Phenanthrenophan, welche erstmals R.PAIONI und W.JENNY[3] mit kleinen Ausbeuten (13 %) gelang, konnte durch Aenderung der Dehydrierungsbedingungen wesentlich verbessert werden (Figur 51, XIII⟶XV).

Am zweckmässigsten wird mit Pd/C (30 %) als Katalysator in Triäthylenglykol bei 270° im Metallbad dehydriert. [2³](2,7)Phenanthrenophan konnte nach dieser Methode in 88 % (!) Ausbeute erhalten werden. Die physikalischen Daten (Smp. 270-274°, UV und NMR) stimmen mit den Werten der Literatur überein.

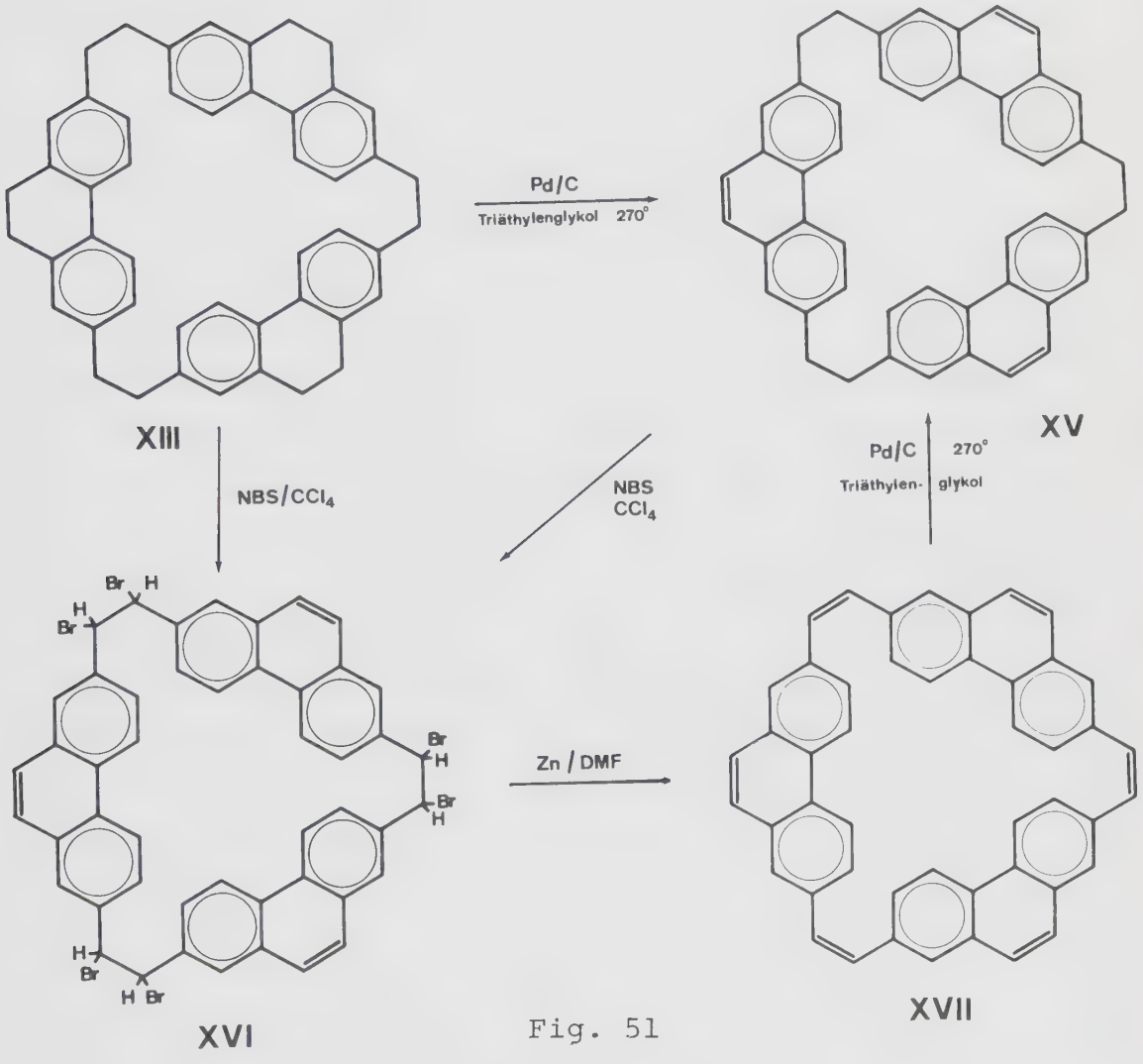


Fig. 51

4.4 Synthese und Charakterisierung von [2³](2,7)Phenanthrenophantrien

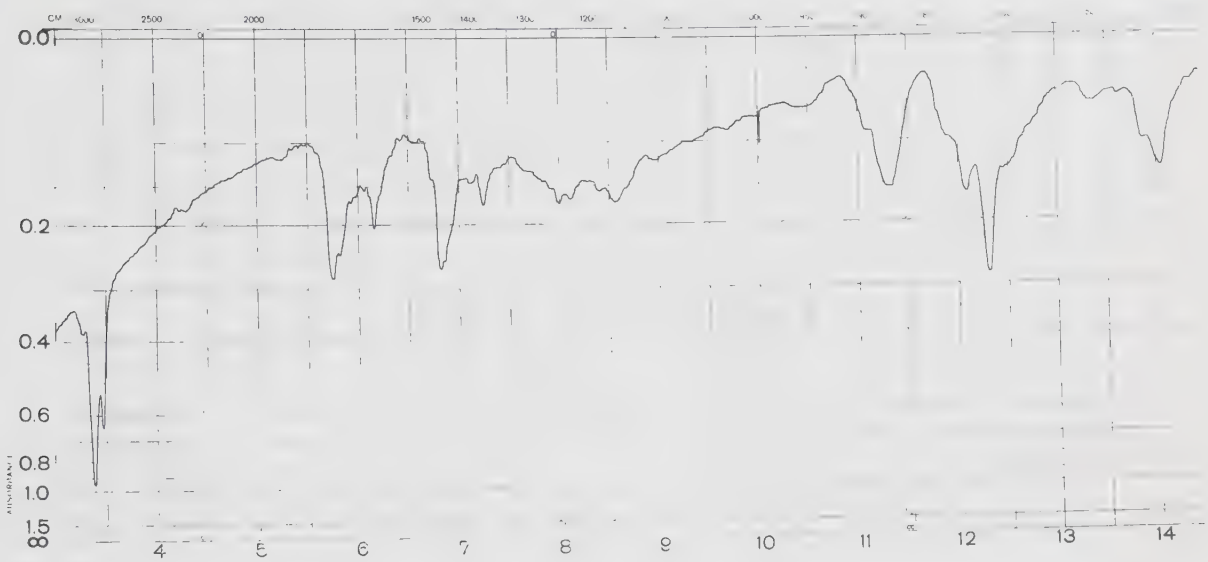
Die Uebertragung der im Kapitel 4.1 beschriebenen Dehydrierungsreaktion (NBS in CCl_4) auf Hexahydro-[2³](2,7)-phenanthrenophan

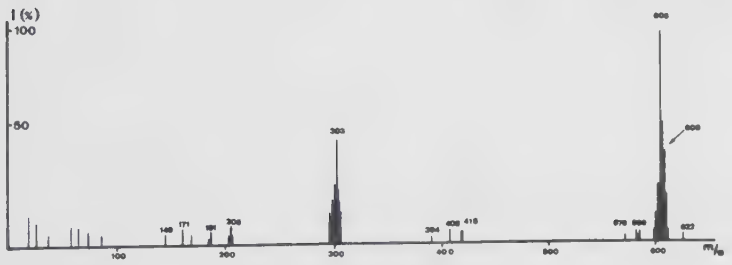
führt zu einer einfachen Synthese von [2³](2,7)Phenanthrenophantrien[3] (Fig. 51). Der Versuch, über [2³](2,7)Phenanthrenophan und Bromierung resp. Debromierung zu höheren Ausbeuten an [2³](2,7)Phenanthrenophantrien zu gelangen, schlug fehl. Die Einwirkung von NBS auf XV führt ausserordentlich leicht zu überbromierten Produkten. Massenspektrometrisch konnten, neben dem gesuchten Hexabromderivat XVI, vor allem ein Okta- und ein Nonabromderivat nachgewiesen werden. Dieses Resultat ist, besonders unter Berücksichtigung der Arbeiten von BUU-HOI[55], nicht überraschend. Die hohe Anfangskonzentration an NBS wird vermutlich teilweise zu einer Bromierung der Phenanthreneinheiten in 9-Stellung führen.

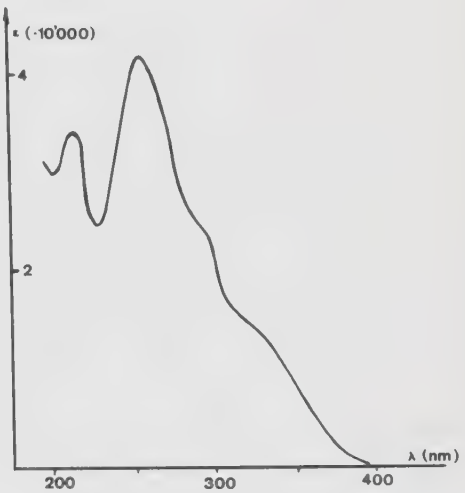
Die vollständige Debromierung der Verbindung XVI gelang durch Einwirkung von Zinkstaub in siedendem Dimethylformamid. Das Fortschreiten der Reaktion ist am Auftreten einer intensiven blauen Fluoreszenz der Lösung (bei 350 nm) erkennbar. Die entstehende Verbindung XVII ist gelb gefärbt und wesentlich schwerer löslich als die Ringsysteme XIII und XV. Sie kann als [30]Annulen aufgefasst werden, ist aber - wie Modellbetrachtungen zeigen - kaum vollständig eben gebaut. Aus Modellbetrachtungen geht weiter hervor, dass das Trien XVII - im Gegensatz zu dem früher beschriebenen [2⁶]Metacyclophan-hexaen[2] - sehr wahrscheinlich in einer all-cis-Konfiguration fixiert ist. Die bis jetzt gewonnenen spektroskopischen Daten sind mit der vorgeschlagenen Struktur gut vereinbar (Fig. 52).

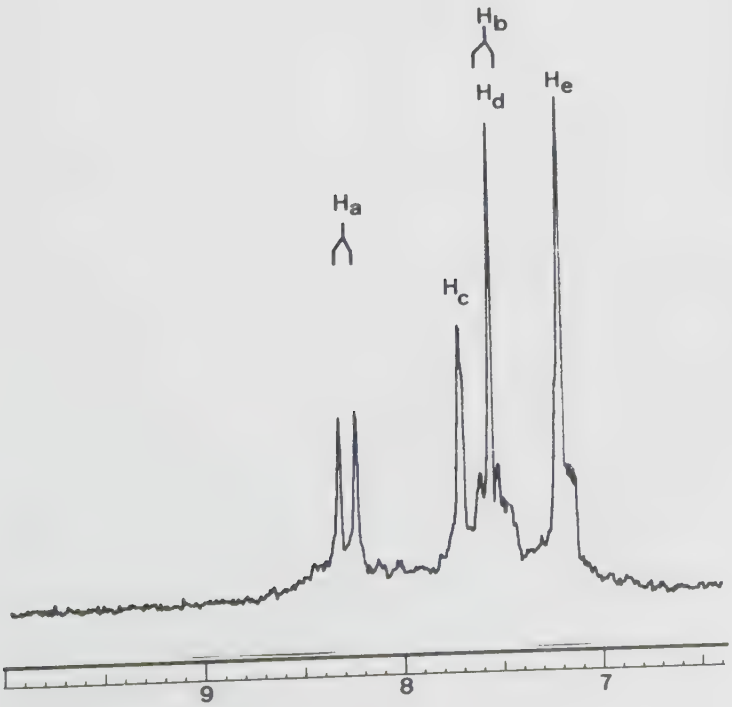
Figur 52:

Spektroskopische Daten von $[2^3](2,7)$Phenanthrenophantrien









CAT 30 SCANS / DMSO

Aus einem in Arsentrichlorid aufgenommenen NMR-Spektrum geht eindeutig die Abwesenheit aliphatisch gebundener Protonen hervor. Ein recht gut aufgelöstes Spektrum erhält man in perdeuteriertem Dimethylsulfoxid (vgl. Figur 52). Die Protonen und die ihr zugeordneten chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 10 aufgeführt.

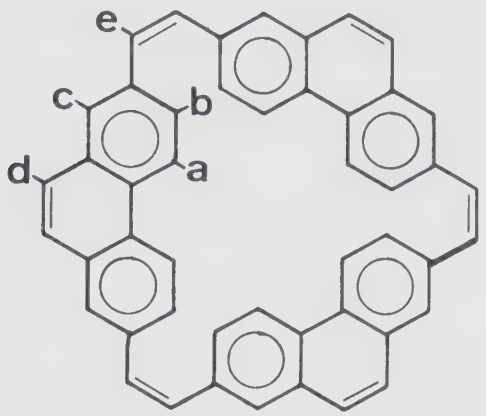


Tabelle 10:
Chemische Verschiebung der Protonen in $[2^3](2,7)$Phenanthrenophantrien. Spektrum aufgenommen in DMSO-d_6 bei 100 MHz mit TMS als internem Standard. CAT, 30 Durchgänge.

H_a	H_b	H_c	H_d	H_e	J_{ab}	J_{bc}
8,31	7,60	7,75	7,55	7,23	9Hz	1,5Hz

Die Signale, die den zwei benachbarten H_a- und H_b-Protonen entsprechen (δ 8,31 und 7,60 ppm), treten als AB-System auf (J_{ab} = 9,0Hz), wobei das Dublett bei höherem Feld teilweise durch das Singulett der H_d-Protonen verdeckt wird. Das Signal der H_c-Protonen (δ 7,75 ppm) zeigt deutlich die von der m-Kopplung mit den H_b-Protonen herrührende Aufspaltung (J_{bc} = 1,5Hz). Bei höchstem Feld erscheint das Signal der olefinischen H_e-Protonen (δ 7,23 ppm) als breites Singulett.

Die Verbreiterung dieses Signals hängt vermutlich mit dem nichtebenen Aufbau dieses Ringsystems zusammen.
Das massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewicht von XVII nach Reinigung durch Extraktion mit Cyclohexan oder Sublimation im Hochvakuum (350-400°, 10^{-4} Torr) ist durch einen intensiven Molekel-Ionen-Pik (m/e = 606) sichergestellt (Figur 52).
Auffallend ist das linienarme Spektrum, eine Beobachtung, die auf eine hohe Stabilität dieser Molekel schliessen lässt.

Im Massenspektrum des Rohproduktes erscheint ein "M+2"-Pik, dessen relative Intensität mit steigender Probentemperatur zunimmt.

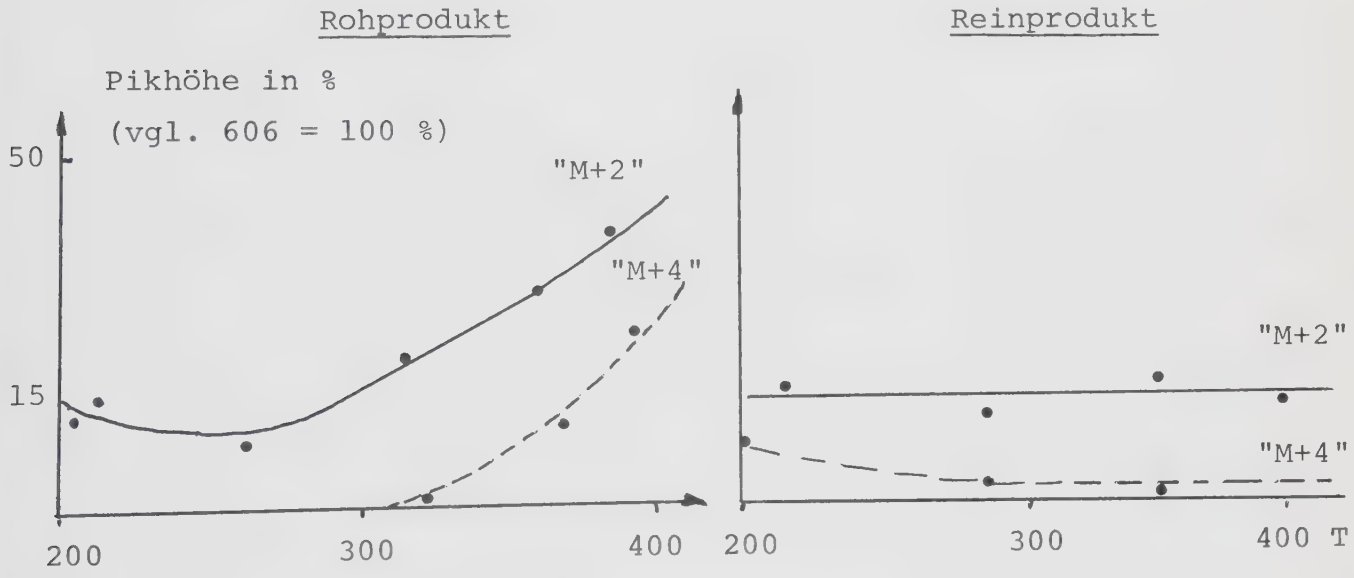


Fig. 53

In Figur 53 ist die Veränderung des "M+2"- (m/e 608) und des "M+4"-Piks (m/e 610) in Abhängigkeit von der Probentemperatur aufgetragen (Der Anteil des Isotopenpeaks wurde abgerechnet, die Werte sind in % des "M^+"-Pik (m/e 606) aufgetragen).
Der Reinigungseffekt wird durch Vergleich von Roh- und Reinprodukt deutlich demonstriert. Es wurde wiederholt beobachtet,

dass olefinische Gruppen schwerflüchtiger Verbindungen durch in der Ionenquelle adsorbiertes Wasser hydriert werden können[57]. Versuche mit D_2O, welches direkt in den Massenspektrographen eingeführt wurde, zeigten, dass in unserem Falle die Entstehung des "M+2"-Piks nicht auf eine Hydrierung des Triens XVII durch in der Ionenquelle adsorbiertes Wasser zurückzuführen ist. Andererseits haben wir aber eine starke Tendenz des Ringsystems XVII zu Hydrierungsreaktionen feststellen können. Die Verbindung geht bei 7-stündigem Erhitzen auf 270° in Triäthylenglykol bei Gegenwart von Pd/C (30 %) glatt unter Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff in [2³](2,7)Phenanthrenophan (XV) über! Unter den gleichen Versuchsbedingungen werden 9,10-Dihydrophenanthreneinheiten dehydriert (vgl. Fig. 51, XVII→XV).

Als Ursache kommen deshalb eher Umhydrierungen oder Disproportionierungen in der Messapparatur in Frage.

Das Elektronenspektrum des Ringsystems XVII ist insofern bemerkenswert, als die für Phenanthren und [2³](2,7)Phenanthrenophan (XV) typischen Maxima im Wellenlängenbereich von 270 bis 300 nm vollständig verschwunden sind. An ihre Stelle tritt eine breite Bande hoher Extinktion, welche z.B. in Cyclohexanlösung durch Maxima bei 220 und 263 nm und Inflexionen bei 292 und 335 nm charakterisiert ist.
Die Bande bei 715 cm^{-1} im IR-Spektrum bestätigt die postulierte all-cis-Konfiguration (C-H Deformationsschwingung).

4.5 Oxidative Photocyclisierung von [2³](2,7)Phenanthrenophantrien

Die oxidative Photocyclisierung von [2³](2,7)Phenanthrenophantrien, welcher in vorliegender Arbeit eine zentrale Bedeutung zukommt, sollte zu [12]Coronaphen führen (Figur 54).

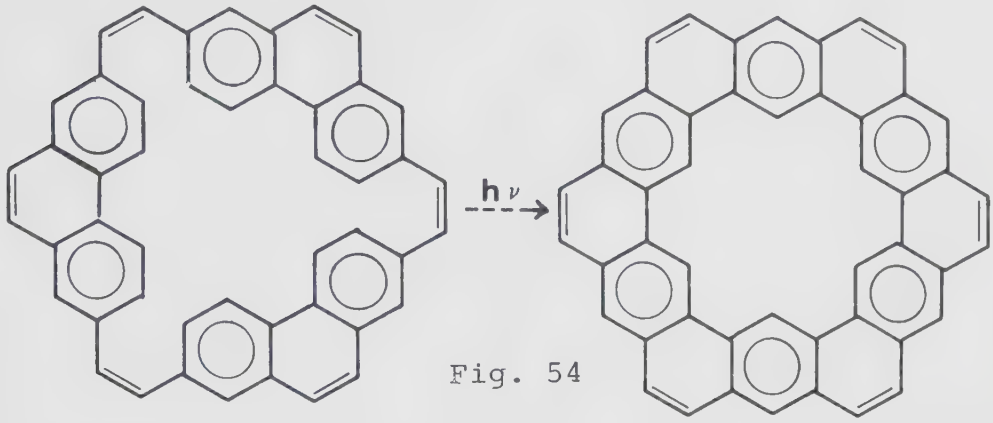
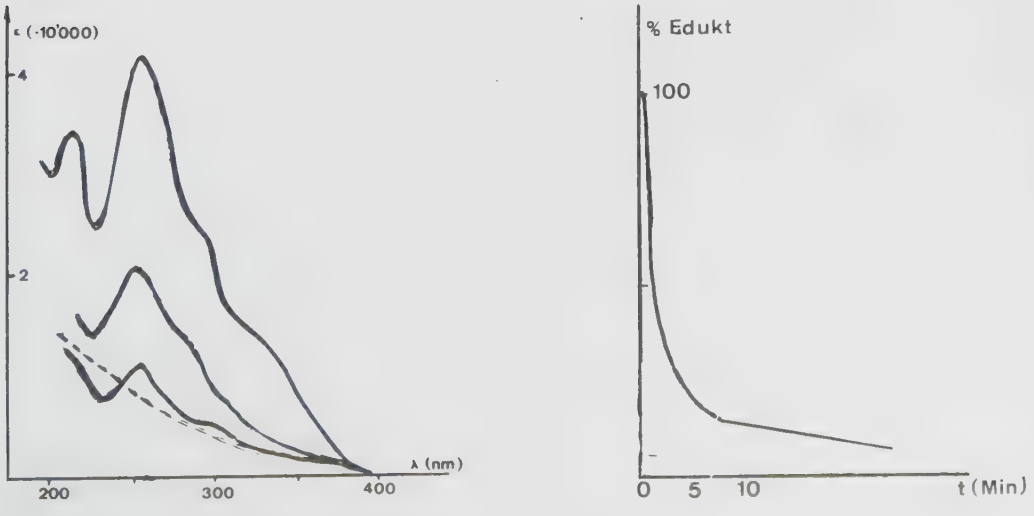


Fig. 54

Durch Einhalten von Versuchsbedingungen, wie sie im Modellversuch (Kapitel 3) erarbeitet wurden, werden Nebenreaktionen wie Peroxidbildung und Dimerisierung verhindert. [2³](2,7)Phenanthrenophantrien wurde in $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ molarer Lösung in Cyclohexan unter Stickstoff bestrahlt. J_2 diente als Oxidationsmittel.

Die Verfolgung der Abnahme an Edukt mit Hilfe der UV-Spektroskopie (Figur 55) zeigt, dass die Reaktion sehr schnell abläuft. Nach fünf Minuten sind noch ca. 10 % XVII vorhanden. Nach 2 1/2 Stunden ist die Reaktion beendet, was durch ein vollständiges Fehlen der Absorptionsbande bei 263 nm belegt wird.

Figur 55: UV-Verfolgung der oxidativen Photocyclisierung.



Das Rohprodukt der Photocyclisierung, welches als olivegrünes hochschmelzendes Pulver anfällt (Smp. > 500° C), wurde im Hochvakuum (~ 10^{-4} Torr) bei 400° sublimiert. Es gelang dadurch die Auftrennung in zwei eindeutig verschiedene Substanzen. Die leichterflüchtige Komponente, die im UV-Licht (350 nm) gelb fluoresziert und CH_2Cl_2-löslich ist, kann durch MS- und UV-Spektroskopie eindeutig als Ausgangsmaterial XVII (m/e 606, λ_{max} 263) charakterisiert werden. Die schwererflüchtige Komponente ist in CH_2Cl_2 praktisch unlöslich und zeichnet sich durch eine orangefarbene Fluoreszenz aus. Das Massenspektrum (siehe Figur 56) zeigt zwei Molekelpiks bei m/e 598 und m/e 594 im Verhältnis 2:1. Die entsprechenden "M^{++}"-Piks erscheinen bei den Massenzahlen m/e 299 und 297. Das Spektrum ist sehr linienarm, ein Indiz für die sehr grosse Stabilität des entstandenen, neuen Ringsystems.

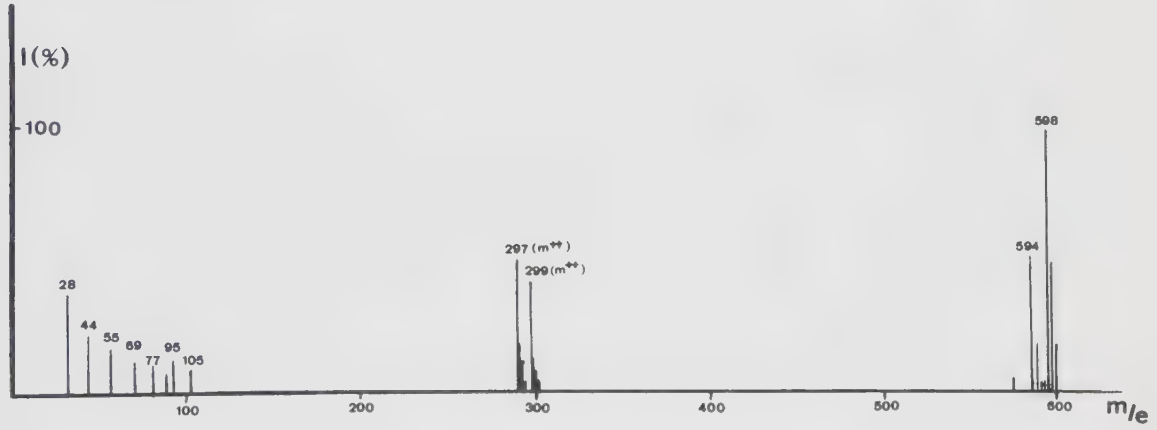
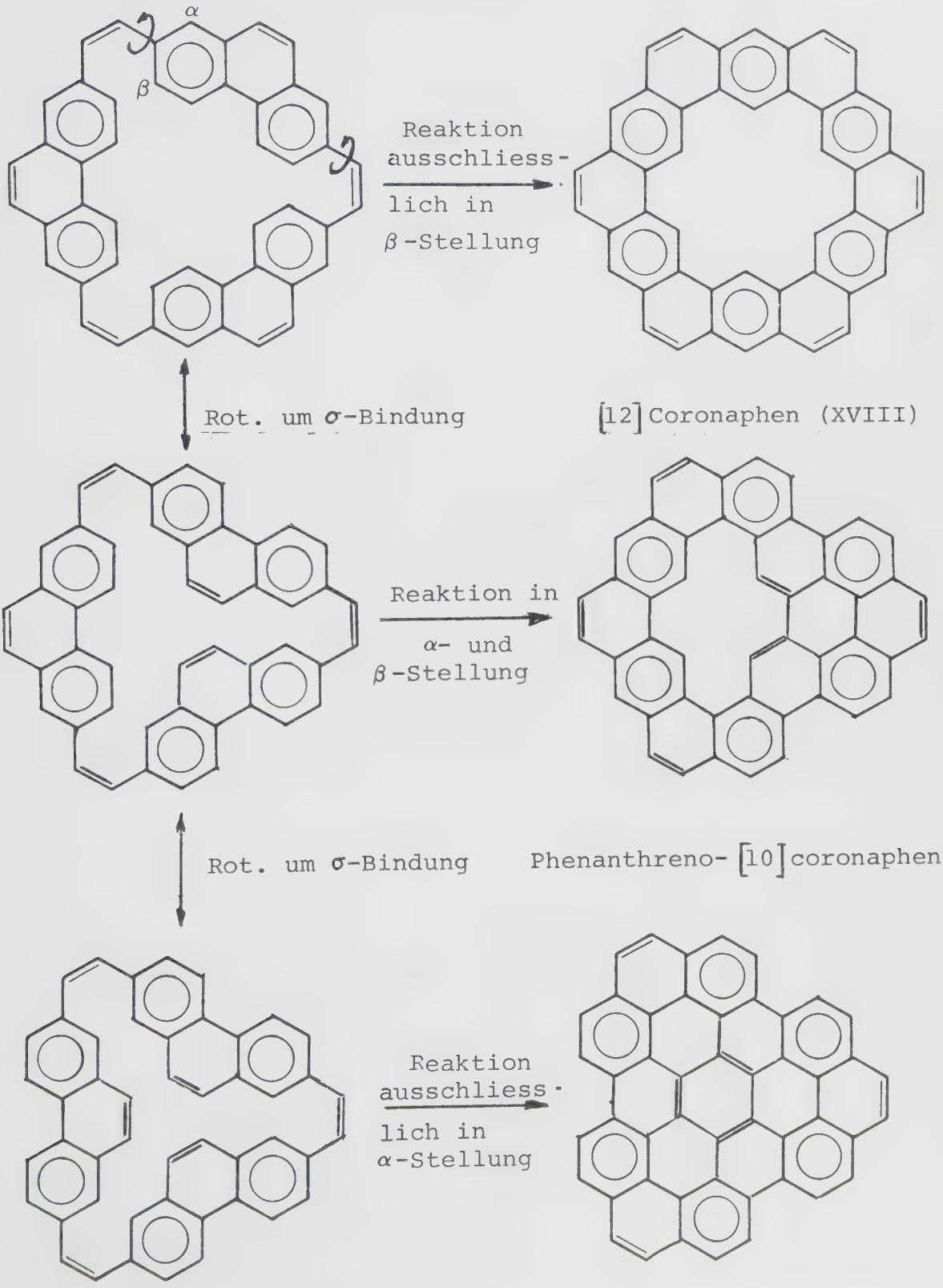


Fig. 56

Um diese experimentellen Beobachtungen erklären zu können, wird der in Figur 57 dargestellte Reaktionsablauf postuliert. Die Phenanthreneinheiten können ohne sterische Hinderung um die 2/7-σ-Bindungen rotieren, was an Dreidingmodellen leicht festgestellt werden kann. Deshalb kommen für eine Cyclodehydrierung sowohl die α- als auch die β-Stellungen in Frage. Die Präferenz der α-Stellung ergibt sich aus dem Experiment.

Im nachfolgenden Kapitel soll dieses Ergebnis mit Hilfe der HMO-Theorie diskutiert werden.

Figur 57: Möglicher Reaktionsablauf der oxidativen Photocyclisierung von $[2^3](2,7)$Phenanthrenophantrien.



4.6 Selektivität der Photocyclisierung

Bei metasubstituierten Stilbenen können bei der oxidativen Photocyclisierung theoretisch 2- und 4-substituierte Phenanthrene entstehen.

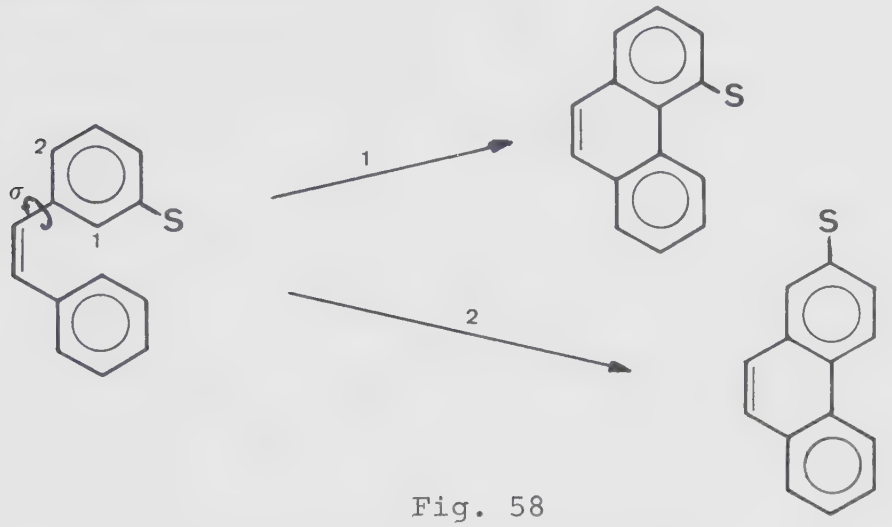


Fig. 58

Experimentelle Befunde[39,58-60] ergeben übereinstimmend, dass die Reaktion nicht stereo-selektiv abläuft. Z.B. ergibt die Reaktion mit 3,3'-Dimethoxystilben bei einer Gesamtausbeute von 73 % gleiche Anteile an 2,5- resp. 2,7-Dimethoxyphenanthren[39]. Ein stereo-selektiver Reaktionsablauf wurde jedoch bei 2-Naphthylaethylenen festgestellt, bei welchen ausschliesslich die α-Position des Naphthalins reagiert, obwohl dabei die sterisch ungünstigeren Produkte entstehen (Fig. 59).

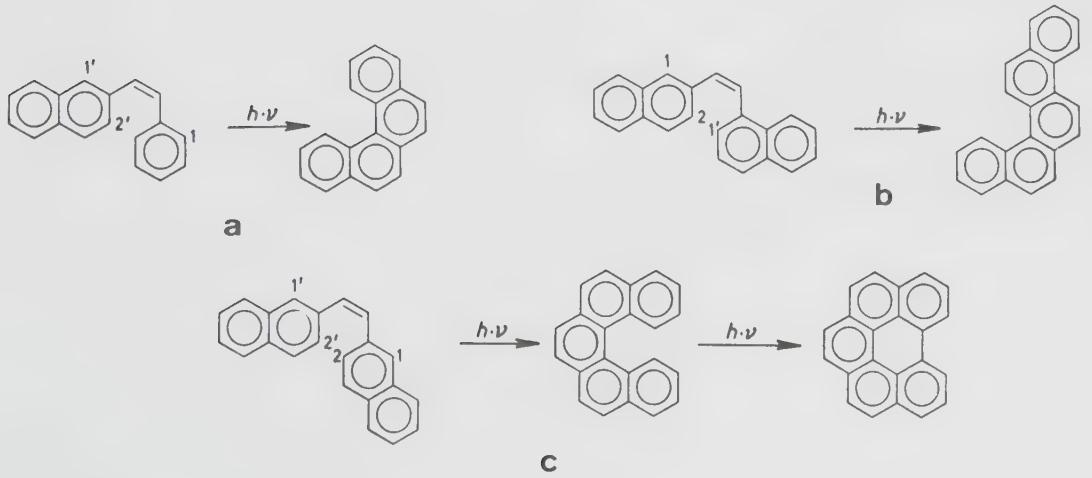


Fig. 59

Von grossem Interesse ist die Frage, ob bestimmte, aus MO-Berechnungen zu erhaltende Reaktivitätsindices eine Aussage über die zu erwartende Cyclisierungsrichtung bei nichtaequivalenten Positionen zulassen. Solche orientierende Berechnungen können mit dem Hückel-Verfahren[61] (HMO-Methode) durchgeführt werden. Als Reaktivitätsindex wählten SCHOLZ und Mitarbeiter[23,62,63] die freie Valenz F_r^* im 1. Anregungszustand.

$$F_r^* = \sqrt{3} - \sum p_{rs}^*$$

p_{rs}^* ist dabei die π-Bindungsordnung zwischen r (reaktive Stelle) und allen mit r gebundenen Atomen s des Moleküls im 1. Anregungszustand.

Betrachtet man die Valenz F_r^* in Stilben (Fig. 60), so folgt, dass eine Dimerisierung zu Tetraphenylcyclobutan vor einer Cyclisierung zu Phenanthren bevorzugt ablaufen sollte. (Je grösser F_r^* desto reaktiver ist die Stelle).

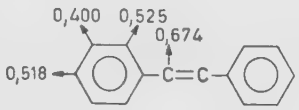


Fig. 60

Dieses Ergebnis steht mit dem Experiment im Einklang. Die Cyclisierung wird erst in hochverdünnten Lösungen ($\leq 10^{-2}$M) beobachtet, in denen die Möglichkeit zur Dimerisierung praktisch nicht mehr gegeben ist.

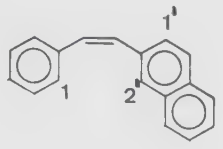
Als weitere Reaktionsindices finden die radikalischen Atomlokalierungsenergien L_r^* und L_r^{**} Verwendung.

$$L_r^* = M^* - M_{r,s}$$

$$L_r^{**} = M^* - M_{r,s}^*$$

Dabei ist M^* die π-Elektronenenergie der Ausgangsverbindung (Stilben) im 1. Anregungszustand, $M_{r,s}$ und $M^*_{r,s}$ diejenige des Grundzustandes resp. des 1. Anregungszustandes des 4a,4b-Dihydrophenanthrens.

Als Dihydromodelle $M_{r,s}$ für



sind beispielsweise die folgenden Strukturen $M_{1,1'}$ und $M_{1,2'}$ anzusetzen.

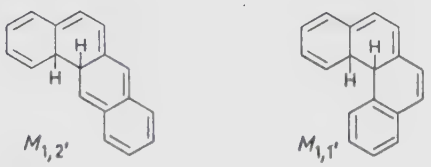


Fig. 61

Die Tabelle 11 enthält die MO-Reaktivitätsindices für die Verbindungen a, b und c in Figur 59.

Tabelle 11

Freie Valenzen F^*_r und Lokalisierungsenergien L^*_{rs}, L^{**}_{rs}

Verbindung	Position r	F^*_r	Position	L^*_{rs}	L^{**}_{rs}
a	1	0,504	1,1'	3,114	3,615
	1'	0,667			
	2'	0,450	1,2'	3,472	3,771
b	1	0,610	1,1'	3,106	
	2	0,455			
	2'	0,493	2,1'	3,472	
c	1 = 1'	0,630	1,1'	2,922	3,442
	2 = 2'	0,452	1,2'	3,281	3,588
			2,2'	3,622	3,713

Je kleiner die Atomlokalisierungsenergien L_r^* und L_r^{**} sind, desto leichter bildet sich das entsprechende Dihydrophenanthren als Reaktionszwischenprodukt.

Die starke Bevorzugung der α-Position, die diese Berechnungen ergeben, stimmt gut mit dem Experiment überein. Für Phenanthryl-(2)-aethylene liegen keine analogen HMO-Berechnungen vor. Neuere experimentelle Resultate zeigen jedoch ebenfalls die von uns festgestellte Präferenz der α-Stellung bei der oxidativen Photocyclisierung. So fanden F. DIETZ und M. SCHOLZ[63] und kürzlich D. MORGAN et al.[64], dass cis- und trans-2-Styryl-phenanthren bei Bestrahlung unter oxidativen Bedingungen fast ausschliesslich Benzo(c)chrysen und nicht Dibenzoanthracen ergibt (Fig. 62).

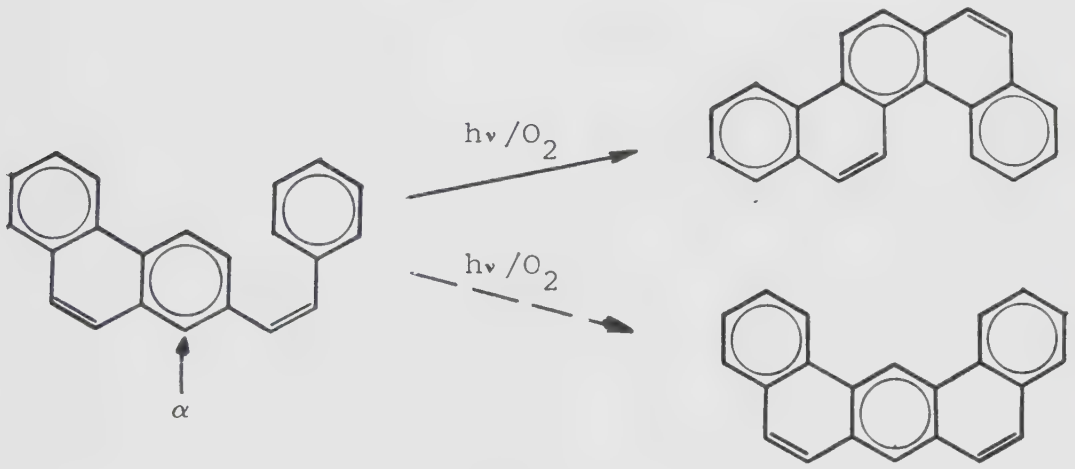


Fig. 62

Diese Bevorzugung der α-Stellung in Phenanthryl-2-aethylenen zeigt sich weiter in den Arbeiten von LAARHOVEN, CUPPEN und NIVARD[65,66,67] an dem in Figur 63 angegebenen Beispiel.

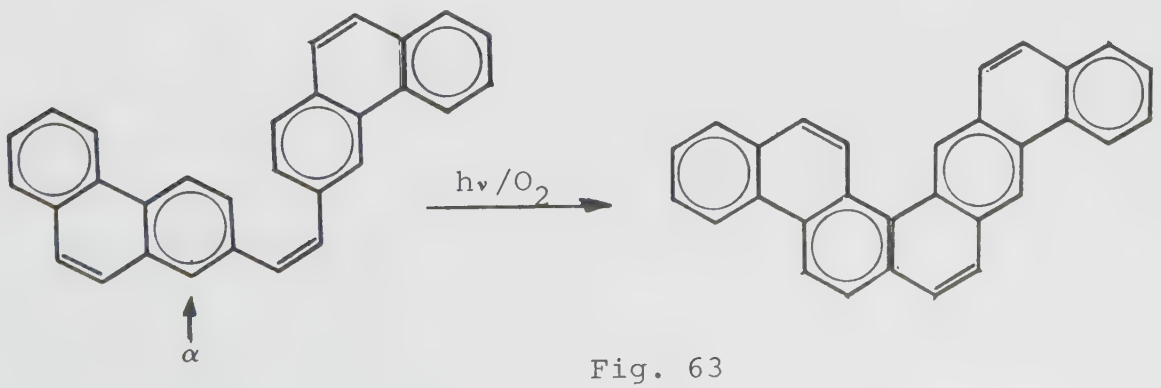


Fig. 63

Es wird gezeigt, dass die Cyclisierungsrichtung durch folgende Regeln bestimmt wird:

> Die Photodehydrocyclisierung findet nur statt, wenn die Summe der freien Valenzen der entsprechenden Atome im angeregten Zustand einen kritischen Betrag überschreitet ($\Sigma F^{*} > 1{,}0$).
>
> Sind zwei Cyclisierungsrichtungen möglich, wird der Reaktionsweg mit dem höheren ΣF^{*} eingeschlagen. Bei kleiner Differenz $\Delta\Sigma F^{*}$ können beide Reaktionen nebeneinander ablaufen.

4.7 Thermische Dehydrierung von [2³](2,7)Phenanthrenophantrien

Nach den Auswahlregeln von WOODWARD und HOFFMANN[20] ist der thermische Ringschluss von cis-Stilben zu Phenanthren gestattet und verläuft stereospezifisch disrotatorisch. Als Zwischenprodukt wird wiederum ein 4a,4b-Dihydrophenanthren postuliert, im Gegensatz zum Zwischenprodukt der Photocyclisierung aber mit cis-ständigen Wasserstoffatomen. Da Photocyclisierung und thermische Dehydrierung mechanistisch verschieden ablaufen, war a priori nicht auszuschliessen, dass die thermische Dehydrierung von [2³](2,7)Phenanthrenophantrien (XVII) an den β-Stellungen der Phenanthrenuntereinheiten erfolgt und zum symmetrischen [12]Coronaphen führen könnte.

XVII wurde vier Stunden bei 400° C erhitzt und anschliessend im Hochvakuum (400° C, 10^{-4} Torr) sublimiert. Es gelang dadurch die Auftrennung in zwei Substanzen. Die leichterflüchtige Komponente konnte als [2³](2,7)Phenanthrenophan (XV) identifiziert werden (m/e 612, λ_{max} zwischen 250 nm und 390 nm) und enthält Spuren höherhydrierter Produkte (m/e 622, 624 und 626). Die schwererflüchtige Komponente, die CH_2Cl_2-unlöslich ist, enthält neben Spuren von (XV) vor allem Piks bei m/e 598, 596 und 594. Der Pik bei m/e 600 für [12]Coronaphen fehlt eindeutig. Beim

thermischen Ringschluss scheint also ebenfalls die α-Stellung bevorzugt zu reagieren. Diese Resultate sind im Disproportionierungsschema Figur 64 zusammengefasst.

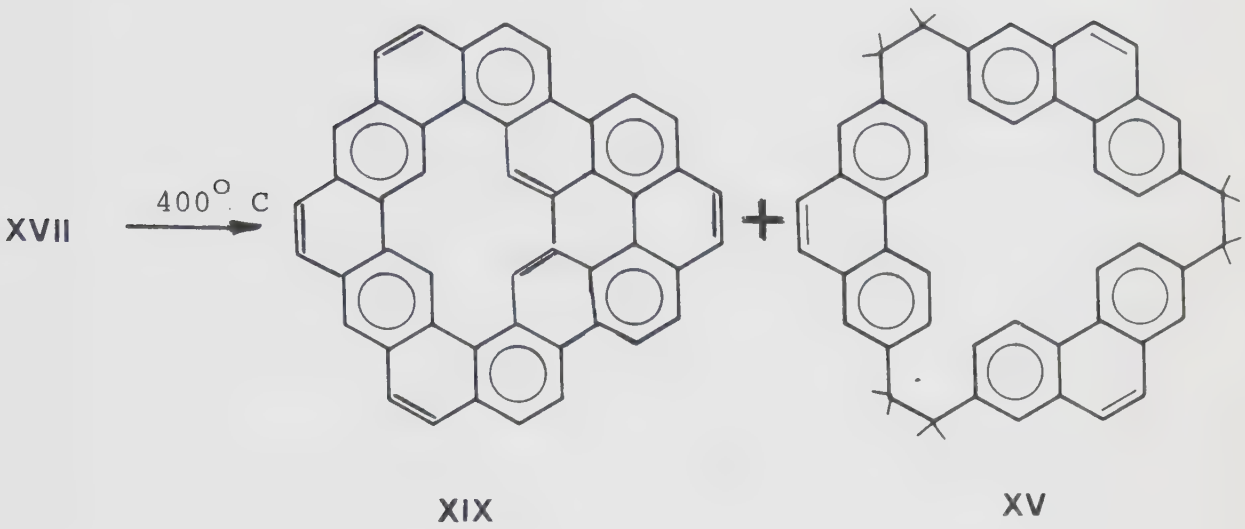


Fig. 64

4.8 Oxidative Photocyclisierung von [2⁶]Metacyclophan-hexaen

Das von K. BURRI beschriebene [2⁶]Metacyclophan-hexaen könnte theoretisch durch 6-fache trans-cis-Umlagerung und anschliessende sechsfache Cyclodehydrierung in [12]Coronaphen übergeführt werden (siehe Figur 32, Seite 48). Dieser Versuch wurde durchgeführt unter Einhalten der oben beschriebenen Versuchsbedingungen (Cyclohexan, J_2/N_2). Wegen der kleinen uns zur Verfügung stehenden Substanzmenge (15 mg), konnte die Reaktionsfolge nur mit Hilfe der Massen- und UV-Spektroskopie verfolgt werden. Die im folgenden beschriebenen Resultate sind deshalb nicht mit erhärteten chemischen und spektroskopischen Strukturbeweisen gleichzusetzen, sondern eher als Indizien für einen möglichen

Reaktionsablauf zu bewerten.
Wird die oxidative Photocyclisierung von [2^6]Metacyclophanhexaen durch UV-Spektroskopie verfolgt, so zeigt sich eine rasche Abnahme an Edukt (λ_{max} bei 303 nm). Gleichzeitig erscheint eine neue Bande bei längerer Wellenlänge (λ_{max} 350-360 nm). Einer intermediär entstehenden all-cis-Verbindung kann diese Bande nicht zugeschrieben werden, da cis-Verbindungen erfahrungsgemäss bei kürzerwelligem Licht absorbieren. Die Vermutung liegt nahe, dass intermediär [2^3](2,7)Phenanthrenophantrien entsteht (λ_{max} bei 362 nm).
Das Massenspektrum des Rohprodukts zeigt neben dem Ausgangsmaterial (m/e 612) Piks bei m/e 606 (XVII) und 598 (XIX)! Anhaltspunkte für die Bildung von [12]Coronaphen fehlen vollständig.
Aufgrund dieser experimentellen Befunde wird folgender Reaktionsablauf postuliert (Fig. 65).

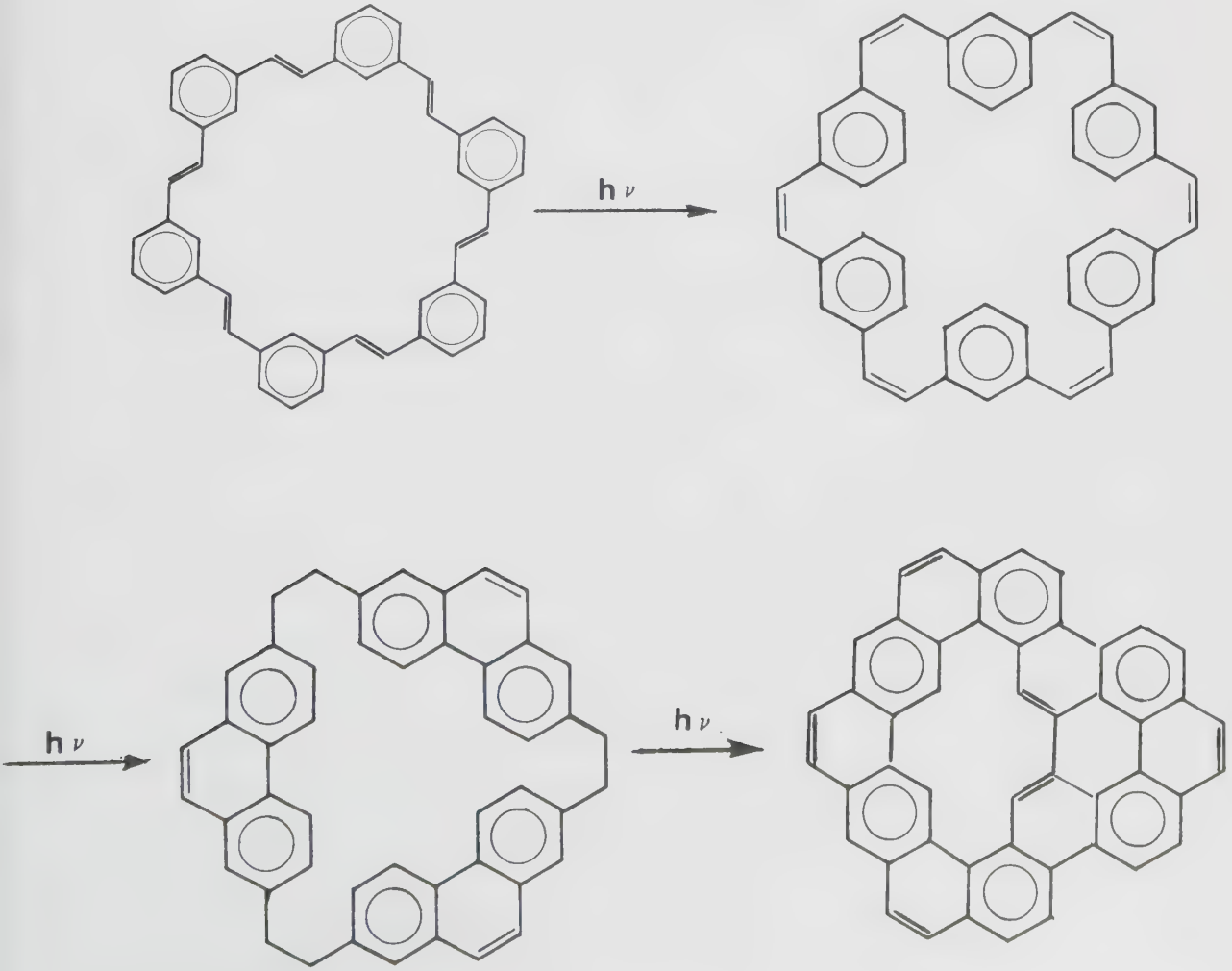


Fig. 65

4.9 Die π-Elektronen-Konjugation in Phenanthreno-[10]coronaphen

Es stellte sich nun die Frage, ob bei dem von uns erhaltenen Phenanthreno-[10]coronaphen eine Aussage über das Vorliegen benzoider oder nichtbenzoider, annulenartiger Konjugation gemacht werden kann. Das symmetrische [10]Coronaphen, welches von R. PETER und W. Jenny[1] beschrieben wurde, kann a priori als Molekel mit zwei konzentrischen Annulensystemen aufgefasst werden (Fig. 66).

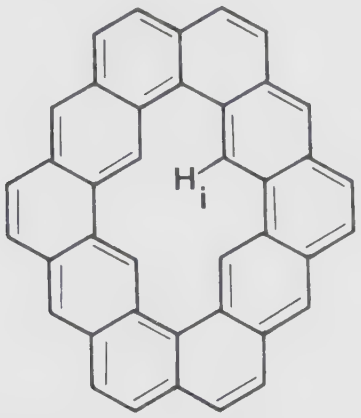


Fig. 66

Das Vorliegen einer annulenartigen Konjugation müsste bei [10]Coronaphen - ähnlich wie bei [14]Annulen - zu einer starken diamagnetischen Verschiebung der Signale der inneren Protonen im NMR-Spektrum führen. Für [14]Annulen erscheinen diese als Singulett bei 0,0 ppm[68]. Bei benzoider Konjugation wären diese Protonen am ehesten mit den inneren Protonen von Benzo(c)phenanthren vergleichbar, deren Resonanz aber bei sehr tiefem Feld (δ 9,0 ppm) ausgemessen wurde[1].
HMO-Berechnungen an [10]Coronaphen, die analog der für [12]Coronaphen in extenso dargestellten Methode durchgeführt wurden, ergeben (wie bei [12]Coronaphen) für die Bindungen zwischen der äusseren und der inneren C-Kette eine Länge von 1,42 Å. Dieses

Ergebnis spricht gegen eine annulenartige Konjugation. In Figur 67 sind die errechneten Bindungslängen eingezeichnet.

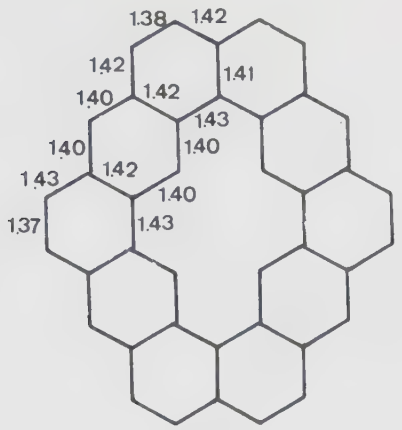
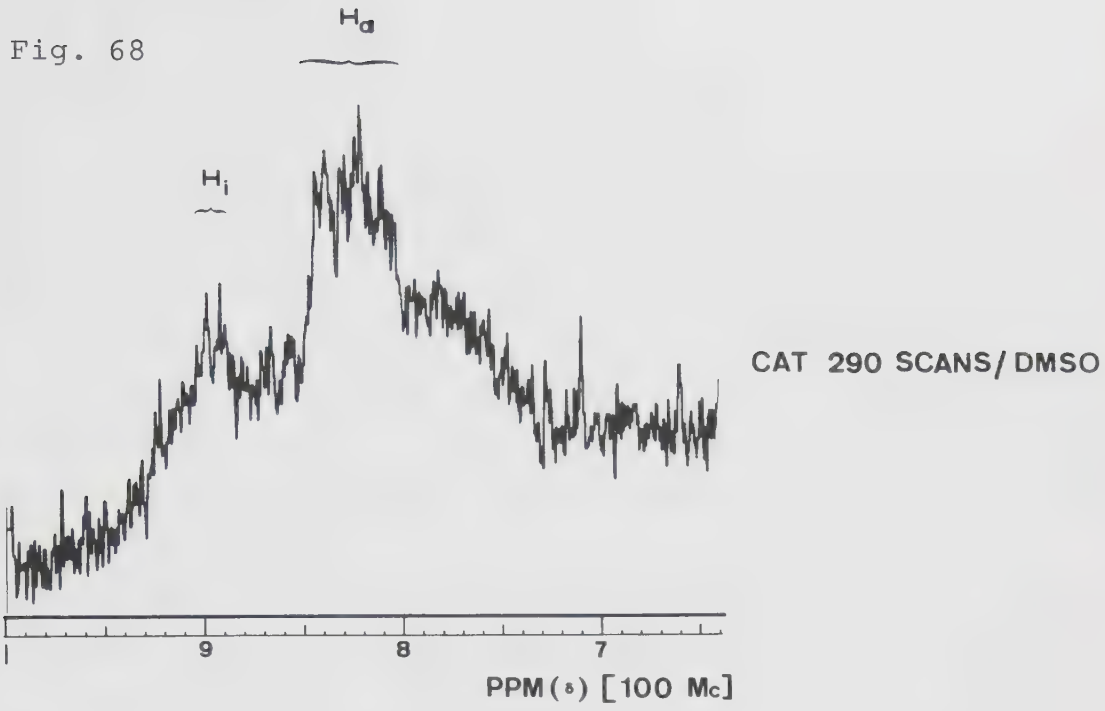


Fig. 67

Das von R. PETER und W. JENNY[1)] in $AsCl_3$ aufgenommene NMR-Spektrum von [10]Coronaphen zeigt zwei Pikgruppen bei δ 8,7 und δ 8,0 ppm, die in ihrer Feinstruktur schwer analysierbar sind. Auffallend ist die Uebereinstimmung mit einem NMR-Spektrum von Phenanthreno-[10]coronaphen, das wir in DMSO nach 290 Durchgängen (CAT-Spektroskopie) erhielten (Fig. 68). Auch hier sind die zwei Pikgruppen bei tiefem Feld (8,2 und 9,0 ppm) nachweisbar.

Fig. 68

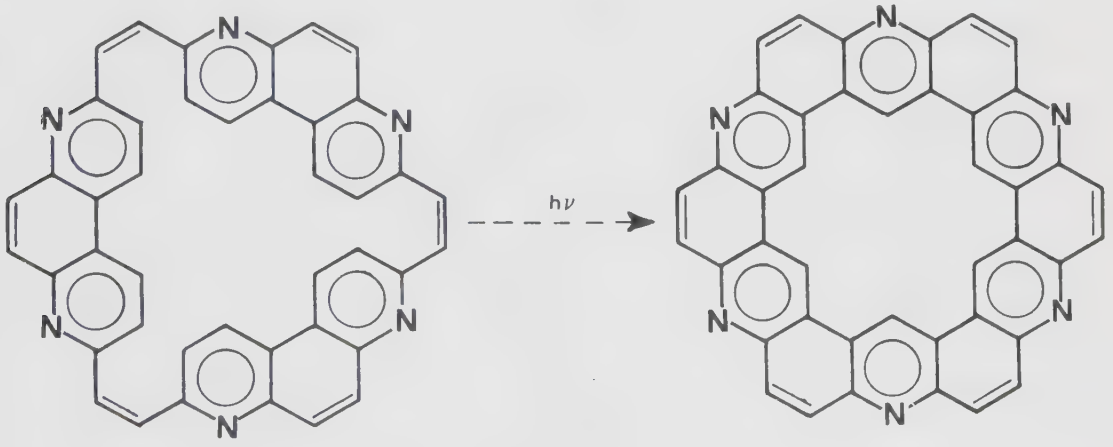


Die Aufnahme der NMR-Spektren von Phenanthreno-[10]coronaphen war, wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung, mit enormen Schwierigkeiten verbunden.
Ein Vergleich mit dem NMR-Spektrum von [2^3](2,7)Phenanthrenophan-trien (Figur 52, Seite 61), dem Ausgangsprodukt der Photocyclisierung, zeigt eine deutliche Verschiebung der Signale nach tieferem Feld. Das Fehlen von aliphatisch gebundenen Protonen geht aus einem in $AsCl_3$ aufgenommenen Spektrum hervor. Wir ordnen versuchsweise die Resonanz bei tieferem Feld (δ 9 ppm) den inneren H_i-Protonen, und die Resonanz bei höherem Feld (δ 8 ppm) den äusseren H_a-Protonen zu. Diese spektroskopischen Daten schliessen eine annulenartige Konjugation des -Elektronensystems in Phenanthreno-[10]coronaphen aus.

5. VORARBEITEN FUER EINE ALTERNATIVSYNTHESE DES [12]CORONAPHENGERUESTES

5.1 Einleitung

Unsere Arbeiten haben gezeigt, dass der Weg über [2^3](2,7)Phenanthrenophantrien nicht zum hochsymmetrischen [12]Coronaphen führt, weil sowohl die Photocyclisierung als auch die thermische Dehydrierung bevorzugt in α-Stellung ablaufen. Es war darum Ziel der weiteren Arbeiten, die α-Stellungen der Phenanthrenuntereinheiten durch Einbau von Heteroatomen zu blockieren und dadurch die Photocyclisierung in der gewünschten Richtung zu erzwingen.
Ersetzt man das bis anhin bedeutendste Aufbauelement, 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren, durch 3,8-Di-chlormethyl-4,7-phenanthrolin, sollte der in Figur 69 dargestellte Makrocyclus XXI synthetisiert werden können. Die Photocyclisierung dieses Triens müsste dann Hexa-aza-[12]Coronaphen (XXII) ergeben.



XXI **XXII**

Fig. 69

Es wird in der Folge die Synthese von 3,8-Di-chlormethyl-4,7-phenanthrolin beschrieben. Weiter werden neue Reaktionsmöglichkeiten zum Aufbau des makrocyclischen Systems gesucht, weil er-

fahrungsgemäss (vgl. Diss. J. REINER[13] und H. HOLZRICHTER[12]) die Wurtz-Reaktion bei Heterocyclen sehr unbefriedigende Ausbeuten liefert.

5.2 Synthese von 3,8-Di-chlormethyl-4,7-phenanthrolin

Die Synthese von 3,8-Di-chlormethyl-4,7-phenanthrolin wurde nach dem in Figur 70 dargestellten Reaktionsschema durchgeführt.

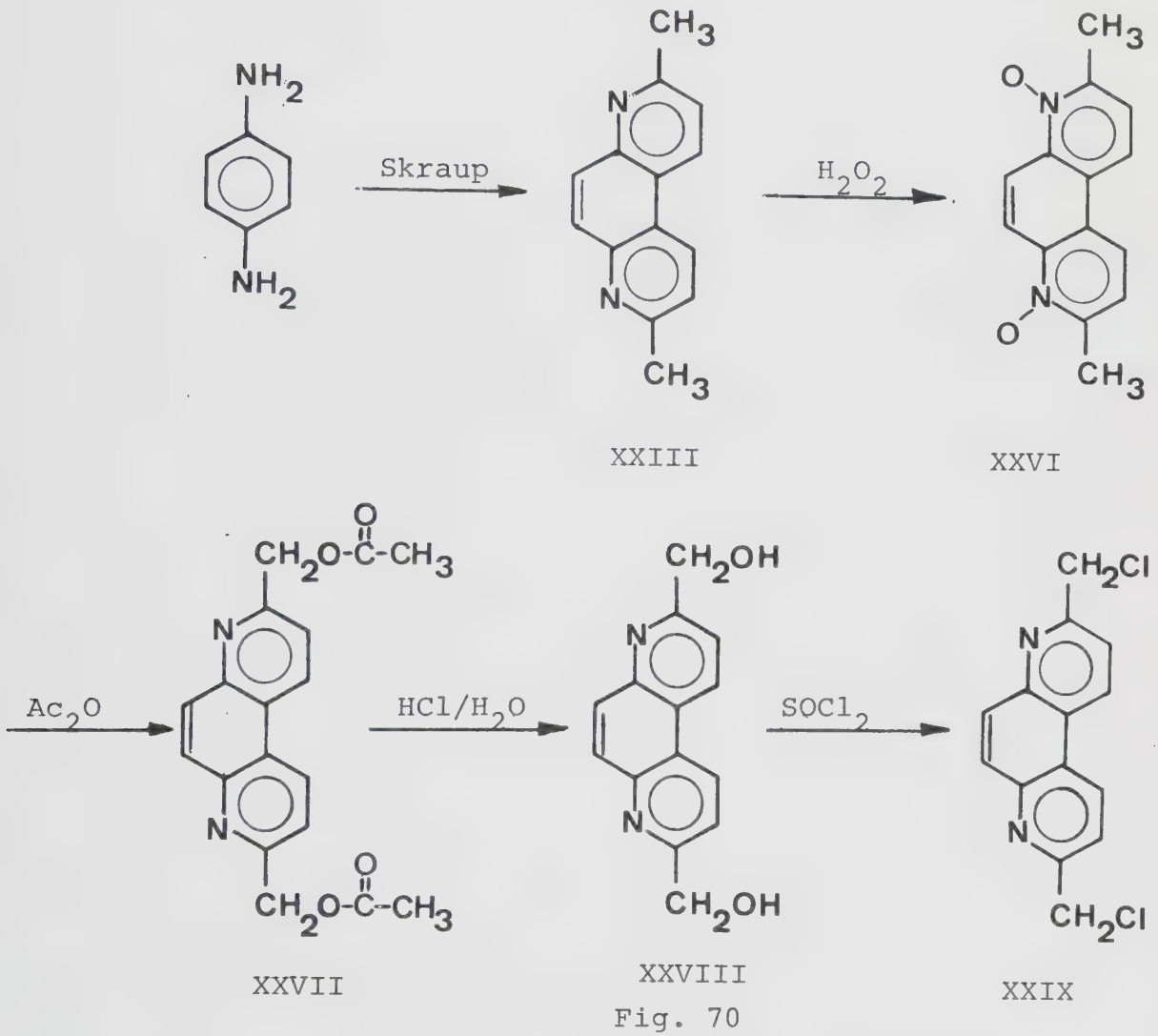


Fig. 70

5.2.1 Synthese von 3,8-Di-methyl-4,7-phenanthrolin

p-Phenylendiamin wurde in einer doppelten Skraupreaktion mit Crotonaldehyd umgesetzt. Als Vorschrift diente eine Patent-

schrift von KUNZ, KOEBERLE und KOECHENDORFER[69], die jedoch stark modifiziert werden musste.

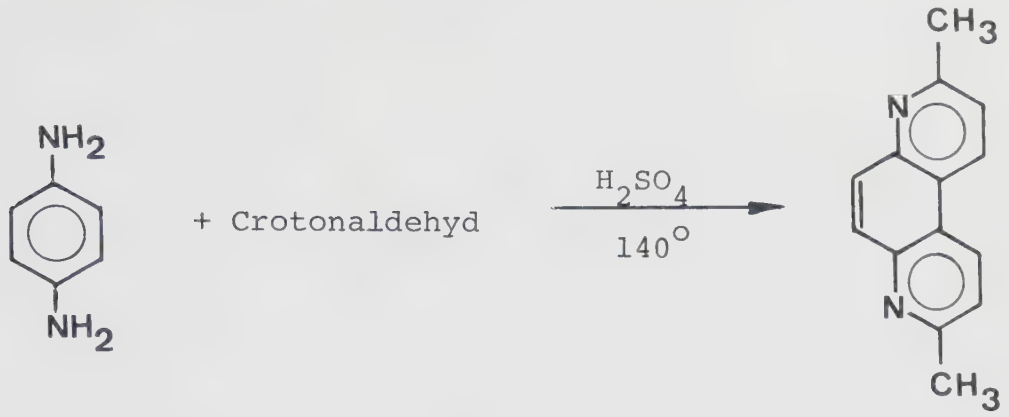


Fig. 71 XXIII

Die erhaltenen spektroskopischen Daten lassen sich mit der Struktur von XXIII gut vereinbaren. Das NMR-Spektrum wird durch Figur 72 illustriert. Die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

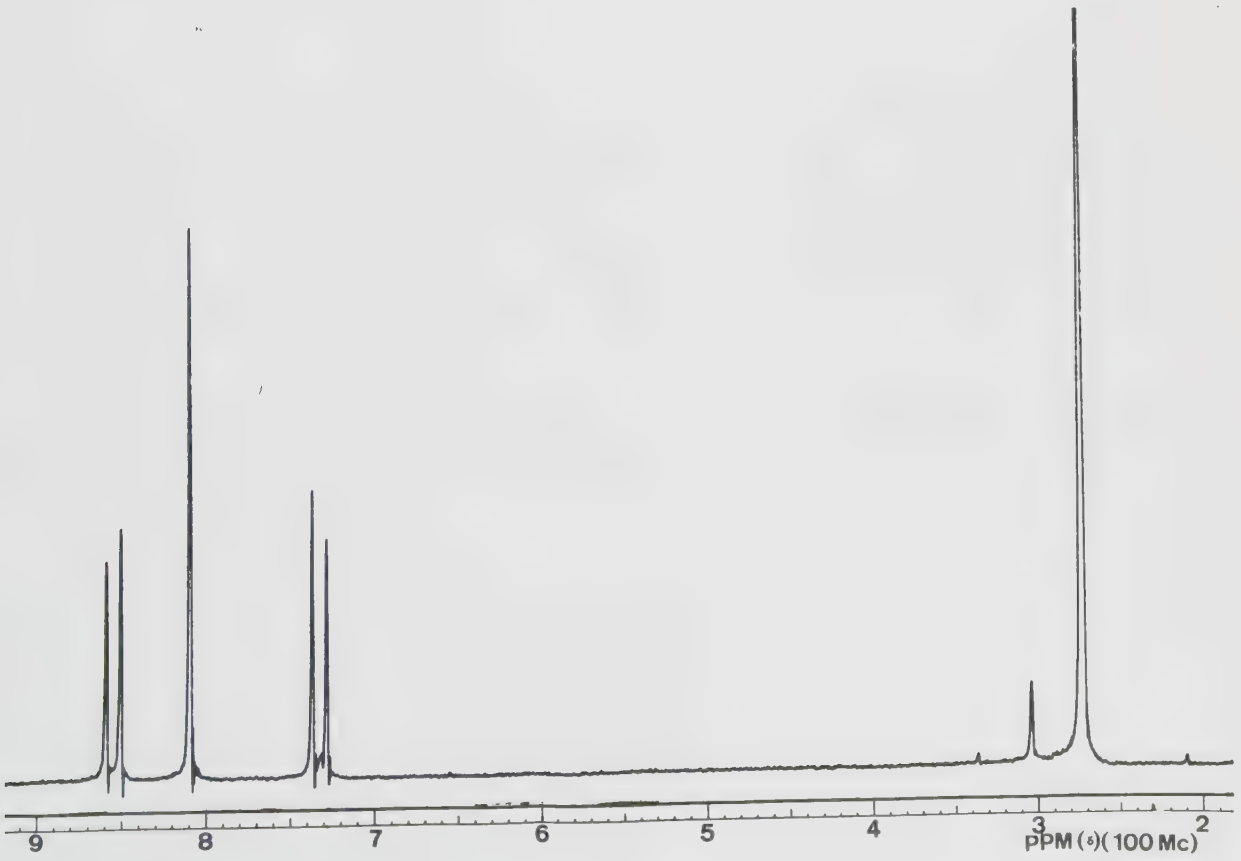
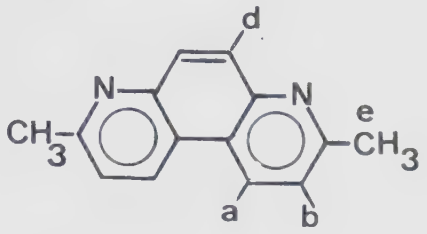


Fig. 72

Tabelle 12: Chemische Verschiebungen der Protonen in 3,8-Dimethyl-4,7-phenanthrolin. Spektrum aufgenommen in $CDCl_3$ bei 100 MHz und mit TMS als internem Standard (δ in ppm).

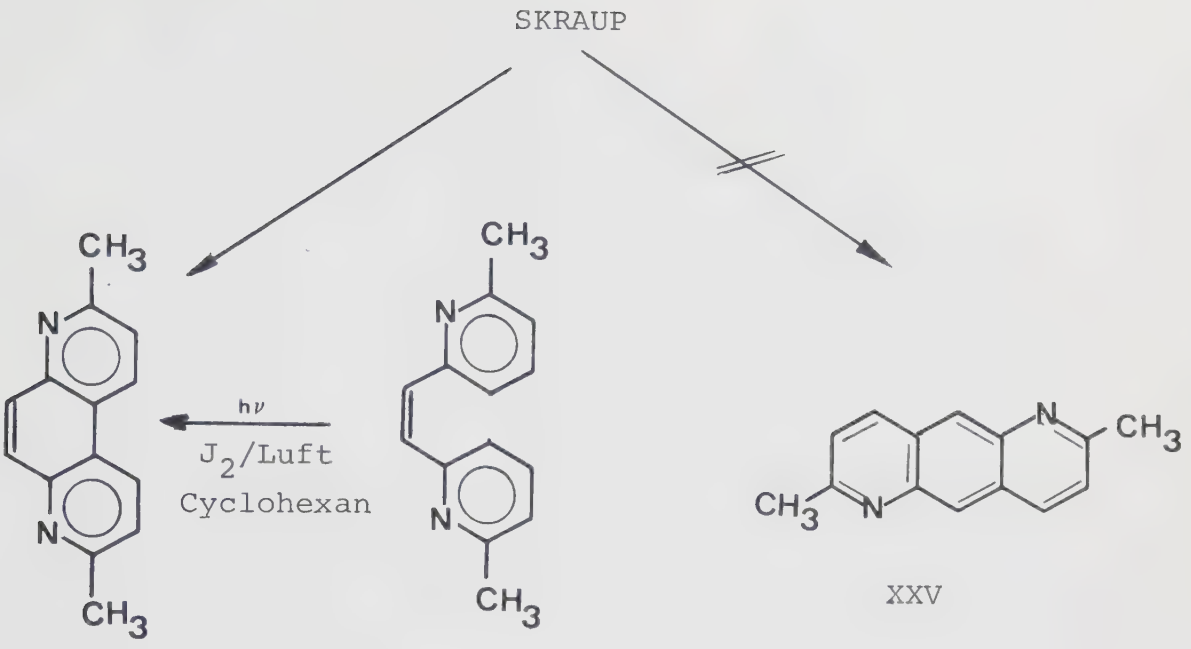


H_a^*	H_b^*	H_d	H_e	J_{ab}
8,55	7,32	8,08	2,70	9Hz

* Schwerpunkte der Doublette

Die H_a- und H_b-Protonen geben Anlass zur Ausbildung eines AB-Systems (J_{ab} = 9Hz). Kopplungskonstante und δ-Werte sind mit den Werten des isologen Phenanthrenderivates vergleichbar. Die H_d- und H_e-Protonen erscheinen jeweils als Singulett. Das UV-Spektrum zeigt Absorptionsmaxima bei 234 nm (ϵ = 64'400) und 278 nm (ϵ = 31'000).

Die zweifache Skraupreaktion mit p-Phenylendiamin und Crotonaldehyd könnte theoretisch auch zu der isomeren Verbindung XXV (Fig. 73) führen.



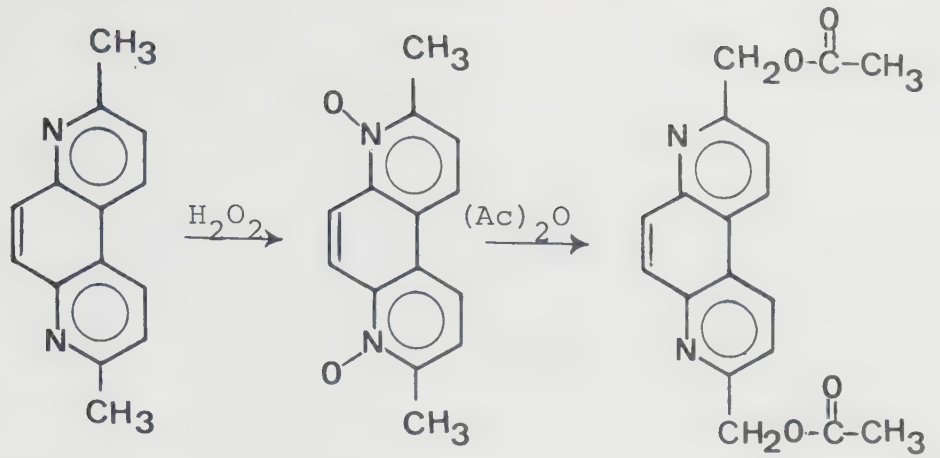
XXIII XXIV

Fig. 73

Aufgrund des NMR-Spektrums kann nicht eindeutig entschieden werden, ob das Phenanthrolin- oder das Diaza-anthracen-derivat vorliegt. Die zwei Verbindungen sollten ein sehr ähnliches Spektrum ergeben. Wir haben darum das Phenanthrolin XXIII auf einem zweiten, eindeutigen Weg synthetisiert. Die Verbindung entsteht bei der photochemischen Cyclodehydrierung von 1,2-Bis[2'-methylpyridyl-(6')]-aethylen (XXIV).

5.2.2 Synthese von 3,8-Di-acetoxymethyl-4,7-phenanthrolin

3,8-Dimethyl-4,7-phenanthrolin (XXIII) wird in Eisessig mit H_2O_2 bei 70-80 °C zum Di-N-Oxid XXVI oxidiert[70]. Acylierung mit Essigsäureanhydrid und anschliessende N-Oxid-Umlagerung ergab 3,8-Di-acetoxymethyl-4,7-phenanthrolin (Figur 74).



XXIII XXVI XXVII

Fig. 74

Ueber den mechanistischen Ablauf der Essigsäureanhydridumlagerung von 2-Alkylpyridin-N-oxiden herrscht keine vollständige Klarheit. Die in Figur 75 angegebenen Strukturen A und B werden heute in der Literatur als mögliche Uebergangszustände angesehen[71-74].

A B

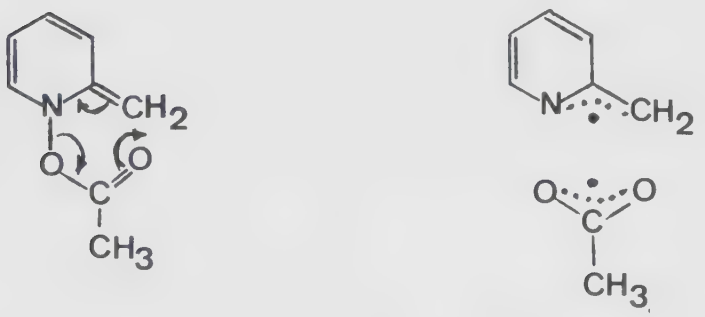
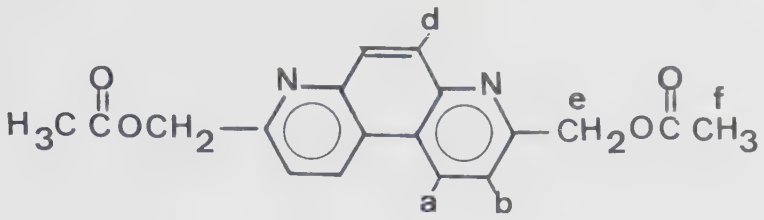


Fig. 75

Im Fall A würde der Reaktion ein Push-Pull-Mechanismus, im Fall B ein Radikalmechanismus zugrunde liegen. Das NMR-Spektrum (vgl. Tab. 13) bestätigt die Struktur von 3,8-Di-acetoxymethyl-4,7-phenanthrolin.

Tabelle 13: Chemische Verschiebung der Protonen in XXVII. Spektrum aufgenommen in C_6D_6 und DMSO-d_6 bei 100 MHz und mit TMS als internem Standard (δ in ppm).



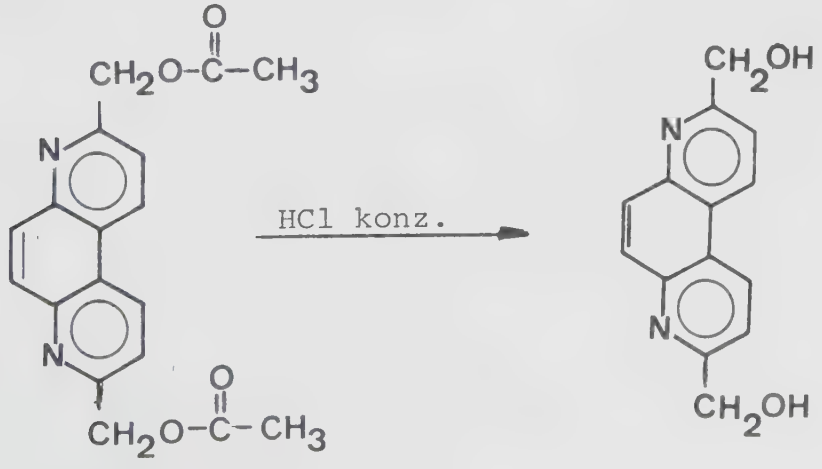
H_a^*	H_b^*	H_d	H_e	H_f	J_{ab}
8,66	7,48	8,18	5,40	1,90	9Hz

* Schwerpunkt der Doublette

H_a- und H_b-Protonen erscheinen als AB-System (J_{ab} = 9Hz). H_d, H_e und H_f-Protonen bilden erwartungsgemäss Singulette.

5.2.3 Synthese von 3,8-Di-hydroximethyl-4,7-phenanthrolin

3,8-Di-acetoxymethyl-4,7-phenanthrolin wurde mit HCl konz. zu 3,8-Di-Hydroximethyl-4,7-phenanthrolin verseift. Neutralisieren des dabei intermediär entstehenden HCl-Adduktes lieferte XXVIII (Fig. 76).



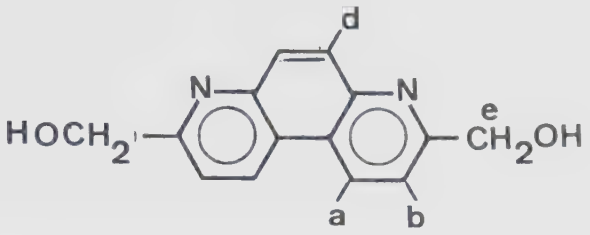
XXVII XXVIII

Fig. 76

Die Struktur ist durch Analyse, MS- und NMR-Spektroskopie

(vgl. Tab. 14) sichergestellt.

Tabelle 14: Chemische Verschiebung der Protonen in 3,8-Di-hydroximethyl-4,7-phenanthrolin. Spektrum aufgenommen in Py-d_5 bei 100 MHz und mit TMS als internem Standard (δ in ppm).



H_a^*	H_b^*	H_d^{**}	H_e^{**}	J_{ab}
9,07	8,15	8,38	5,45	9Hz

* Schwerpunkt der Doublette

** Singulette

5.2.4 Chlorierung von 3,8-Di-hydroximethyl-4,7-phenanthrolin

Es wurde versucht, 3,8-Di-chlormethyl-4,7-phenanthrolin (XXIX) durch Umsetzung von XXVIII mit $SOCl_2$ herzustellen. Das Reaktionsprodukt ist in den konventionellen Lösungsmitteln ausserordentlich schlecht löslich. Die Elementaranalyse deutet auf das Vorliegen eines Bis-Chlorhydrates (vgl. Fig. 77) der gesuchten Verbindung hin (Cl Gef. 39,8 %, Cl Ber. 40,51 %).

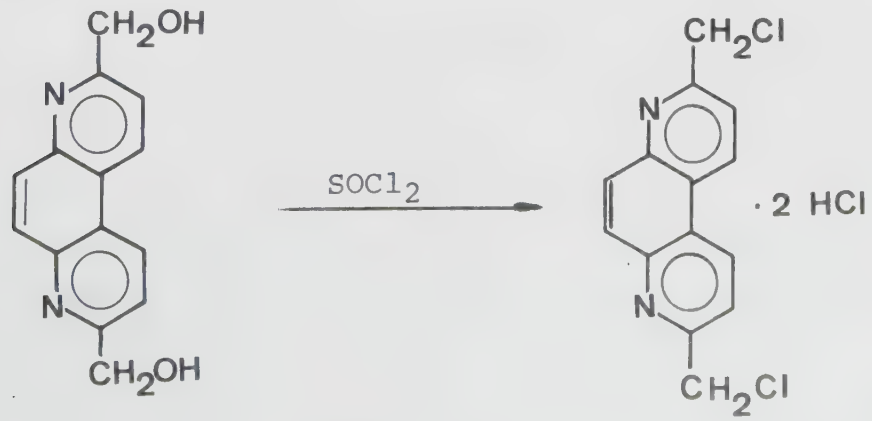
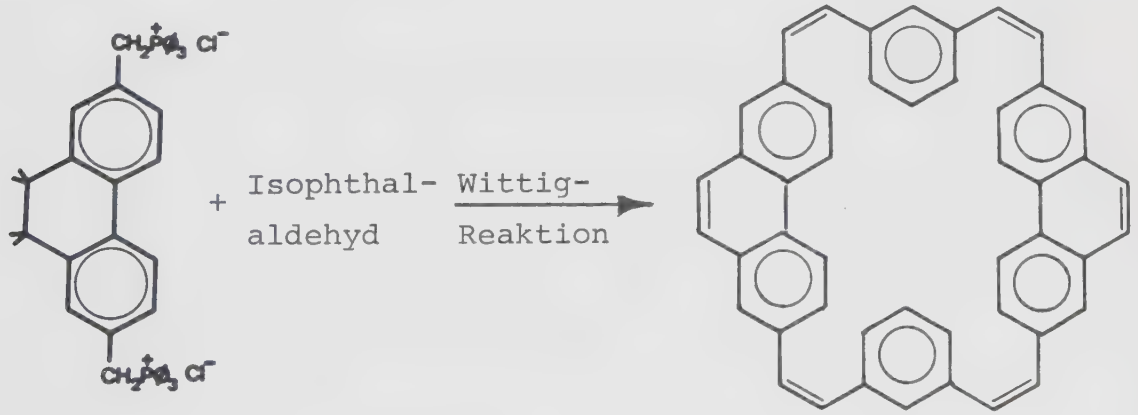


Fig. 77

Die Tatsache, dass auch bei Probentemperaturen über 400 °C kein Massenspektrum aufgenommen werden konnte, lässt sich mit dem postulierten salzartigen Charakter der Verbindung gut erklären. Eine Ueberführung des Phenanthroliniumsalzes in die freie Base ist bis anhin noch nicht gelungen. Die Einwirkung von Hydroxylionen ist mit einer tiefgreifenden Veränderung des Salzes verbunden.

5.3 Aufbau des makrocyclischen Grundgerüstes durch Wittig-Reaktion

Im Rahmen der Vorarbeiten für eine Alternativsynthese des [12]Coronaphengrundgerüstes suchten wir Reaktionsmöglichkeiten, mit deren Hilfe die Wurtz-Reaktion umgangen werden könnte. Gemäss dem in Figur 78 angegebenen Formelschema wurde untersucht, ob bei der Wittig-Reaktion mit 2,7-Dimethyl-9,10-dihydrophenanthren-ω,ω'-bis (triphenyl-phosphoniumchlorid) (II) und Isophthalaldehyd in sehr verdünnter Lösung das cyclische Tetramere XXX gebildet wird.

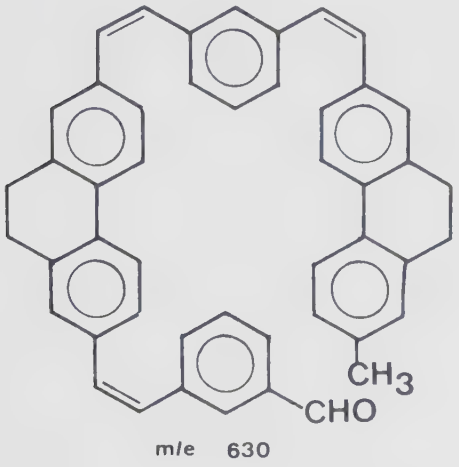


II XXX

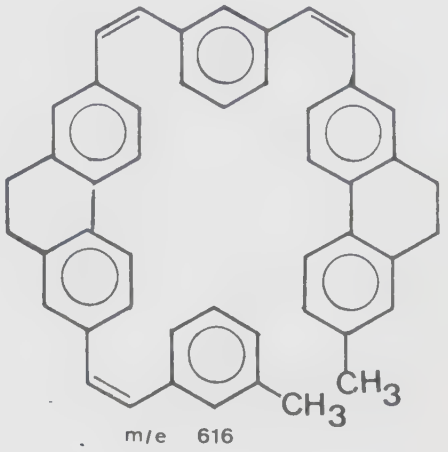
Fig. 78

Das Massenspektrum des Rohproduktes zeigt jedoch nur die Bildung von offenkettigen Tetrameren an. So konnten die Verbindungen XXXI (m/e 630) und XXXII (m/e 616) durch deutliche Molekel-

ionenpiks nachgewiesen werden. Der Molekelionenpik m/e 612 für XXX fehlte jedoch vollständig. Neben kürzeren und längeren Ketten bilden sich vor allem die in Figur 79 angegebenen Verbindungen, wobei die Stereochemie der Doppelbindungen willkürlich gewählt wurde.



XXXI



XXXII

Fig. 79

Die Wittig-Reaktion ist für den Aufbau des [12]Coronaphenge-rüstes ungeeignet, da sie vorwiegend lineare Verbindungen und keine Makrocyclen liefert.

5.4 Aufbau des Makrocyclus über eine Disulfonpyrolyse

5.4.1 Einleitung

Kürzlich wurde von F. VOEGTLE[75] und seinen Mitarbeitern eine neue Methode zur Synthese von Phanen entwickelt (Fig. 80).

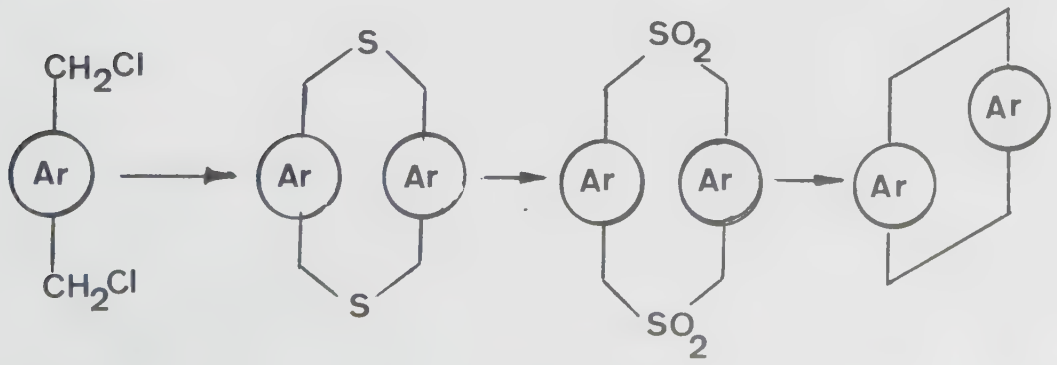


Fig. 80

Halogenmethylenverbindungen werden mit Na_2S zu einem Dithia-[n²]Cyclophan dimerisiert. Oxidation mit H_2O_2 zum Disulfon und anschliessende Pyrolyse führt gewöhnlich zum dimeren [n²]Cyclophan. Verschiedene Arbeiten[76] zeigen jedoch eine Tendenz dieser Eliminierungsreaktion zur Bildung von Makrocyclen mit drei und vier Untereinheiten. Da nach R. PAIONI[3] bei der Wurtz-Reaktion mit 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren kein dimeres Tetrahydro-[2²](2,7)-phenanthrenophan gebildet wurde, lag es durchaus im Bereich des Möglichen, dass auch die Sulfonpyrolyse zu höheren Makrocyclen führen könnte. Das Arbeitsprojekt ist in nachfolgendem Formelschema (Fig. 81) skizziert.

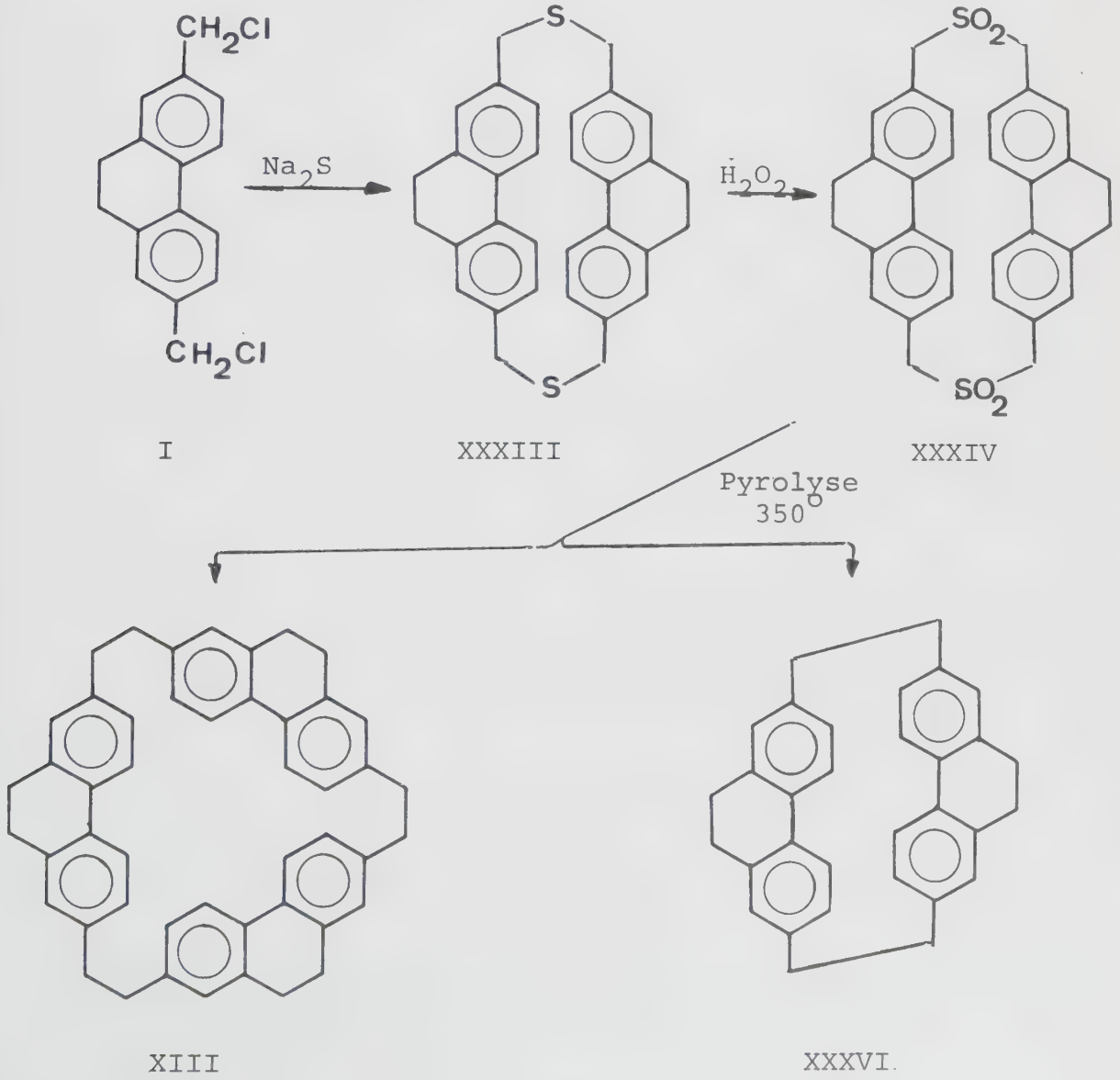
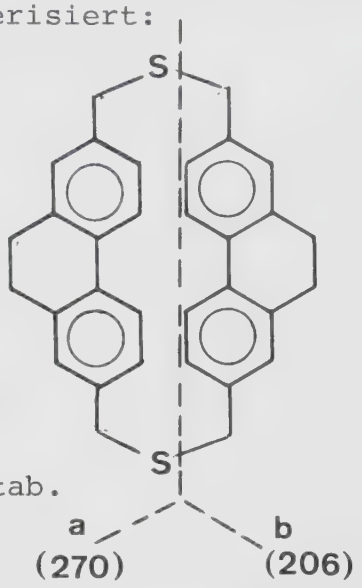


Fig. 81

5.4.2 Synthese von 6.7.19.20-Tetrahydro-2.15-dithia-[3²](2,7)-phenanthrenophan XXXIII

Zur Darstellung von 6.7.19.20-Tetrahydro-2.15-dithia[3²](2,7)-phenanthrenophan wurde 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren mit Na_2S unter Anwendung des Verdünnungsprinzips in siedendem Aethanol cyclisiert (Ausbeute 20 %). Die Verbindung XXXIII wurde kürzlich von M. HAENEL und H.A. STAAB[77] auf einem anderen Weg synthetisiert. Das Massenspektrum von XXXIII ist durch folgende Zerfallssequenz charakterisiert:

m/e 476 M^+
443 = 476-HS·
429 = 476-CH_3S·
412 = 476-2S·
270 = a^+
238 = M^{++}
237 = 270-HS·
225 = 270-CH_2-S·
207 = $(b+H)^+$, 476-269 vgl. Metastab. Pik 90



5.4.3 Synthese von 6.7.19.20-Tetrahydro-2.15-dithia-[3²](2,7)-phenanthrenophan-bis-(S-dioxid) (XXXIV)

Oxidation von XXXIII mit H_2O_2 in Xylol/Eisessig 1:1 liefert das Disulfon XXXIV in 94 % Ausbeute.
Das Massenspektrum von XXXIV, aufgenommen bei einer Probentemperatur von 260 °C zeigt eine starke Tendenz zur SO_2-Eliminierung. Es zeigt besonders deutlich folgenden Zerfall:

m/e	540	M^+	
	476	540-SO_2	metastabiler Pik bei m/e 420
	412	476-SO_2	" " " m/e 365,5
		540-$2SO_2$	" " " m/e 315

Eindeutig nachweisbar sind auch die durch thermischen Zerfall (SO_2-Eliminierung) entstehenden Folgeprodukte:

m/e	618	Hexahydro-[2^3](2,7)phenanthrenophan	XIII
	616	Tetrahydro-[2^3](2,7)phenanthrenophan	XIIIa
	614	Dihydro-[2^3](2,7)phenanthrenophan	XIIIb
	414	Lineares Dimeres	XXXVIb
	412	Tetrahydro-[2^2](2,7)phenanthrenophan	XXXVI
	410	Dihydro-[2^2](2,7)phenanthrenophan	XXXVIa

5.4.4 Pyrolyse von 6.7.19.20-Tetrahydro-2.15-dithia-[3^2](2,7) phenanthrenophan-bis-(S-dioxid) (XXXIV)

Die Pyrolyse von XXXIV wurde bei 350° C durchgeführt. Das dabei anfallende Rohprodukt konnte anschliessend durch eine recht aufwendige Säulenchromatographie aufgetrennt werden. Die Resultate, die sich auf Grund des Massenspektrums von XXXIV bereits vermuten liessen, sind in Figur 82 zusammengefasst.

Die Struktur der isolierten Verbindungen wurde aus nachfolgenden Beobachtungen abgeleitet:

XXXV : MS m/e 208 = M^+
m/e 193 = 208-$CH_3^\cdot$ (Metastabiler Pik 178,5)
m/e 178 = 193-$CH_3^\cdot$ (Metastabiler Pik 164,5)
Smp. 97-99° C (vgl. Ref. 3)
DC gleicher Rf-Wert in Hexan/EE (5 %) wie Referenzsubst.

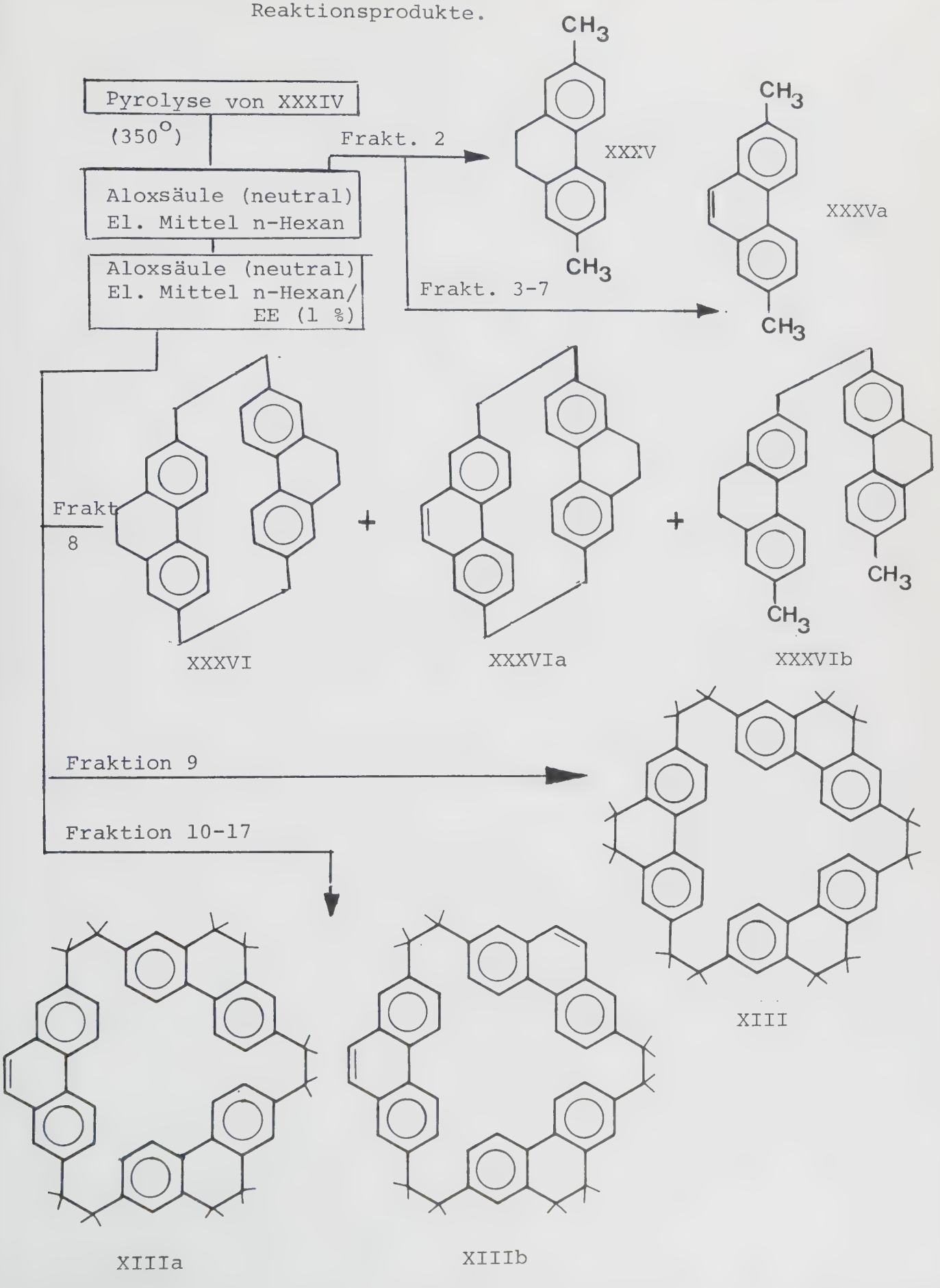
XXXVa : MS m/e 206 = M^+
m/e 191 = 206-$CH_3^\cdot$ (Metastabiler Pik 177)
Smp. 101-102° C (vgl. Ref. 3)

XXXVI : MS m/e 412 = M^+

XXXVIa : MS m/e 410 = M^+

(Fortsetzung vgl. übernächste Seite)

Figur 82: Pyrolyse von XXXIV und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte.



XXXVIb: MS m/e 414 = M^+

XIII : MS m/e 618 = M^+
m/e 425 = 618-$CH_3Ar^{\cdot}$
m/e 411 = 618-$CH_3ArCH_2^{\cdot}$ (Metastabiler Pik 274)
m/e 397 = 618-$CH_3ArCH_2CH_2^{\cdot}$
m/e 309 = M^{++}
Smp. 110° C (vgl. Ref. 3)
DC gleicher Rf-Wert wie Referenzsubstanz

XIIIa : MS m/e 616 = M^+
m/e 425 = 616-$CH_3Ar^{\cdot}$
m/e 411 = 616-$CH_3ArCH_2^{\cdot}$
m/e 397 = 616-$CH_3ArCH_2CH_2^{\cdot}$
m/e 308 = M^{++}

XIIIb : MS m/e 614 = M^+
m/e 423 = 614-$CH_3Ar^{\cdot}$
m/e 409 = 614-$CH_3ArCH_2^{\cdot}$
m/e 395 = 614-$CH_3ArCH_2CH_2^{\cdot}$
m/e 307 = M^{++}

Es ist in diesem Zusammenhang anzufügen, dass Tetrahydro-$[2^2]$(2,7)phenanthrenophan (XXXVI) kürzlich von H.A. STAAB und M. HAENEL in 12 % Ausbeute isoliert und charakterisiert wurde. Der Schmelzpunkt wird mit 408-409° C angegeben. Wir konnten Hexahydro-$[2^3]$(2,7)phenanthrenophan (XIII) nach der neuen Methode in einer Ausbeute von 3 % isolieren. Der Grund für diese schlechte Ausbeute ist - neben der Bildung von Dimerem - in der Tatsache zu suchen, dass XIII bei der optimalen Pyrolysetemperatur bereits dehydriert wird (Bildung von XIIIa und XIIIb).

5.4.5 Diskussion der Ergebnisse

Aufgrund unserer Ergebnisse sollte die Synthese von Hexaaza-[12]coronaphen auf dem in Figur 83 dargestellten Reaktionsweg möglich sein.

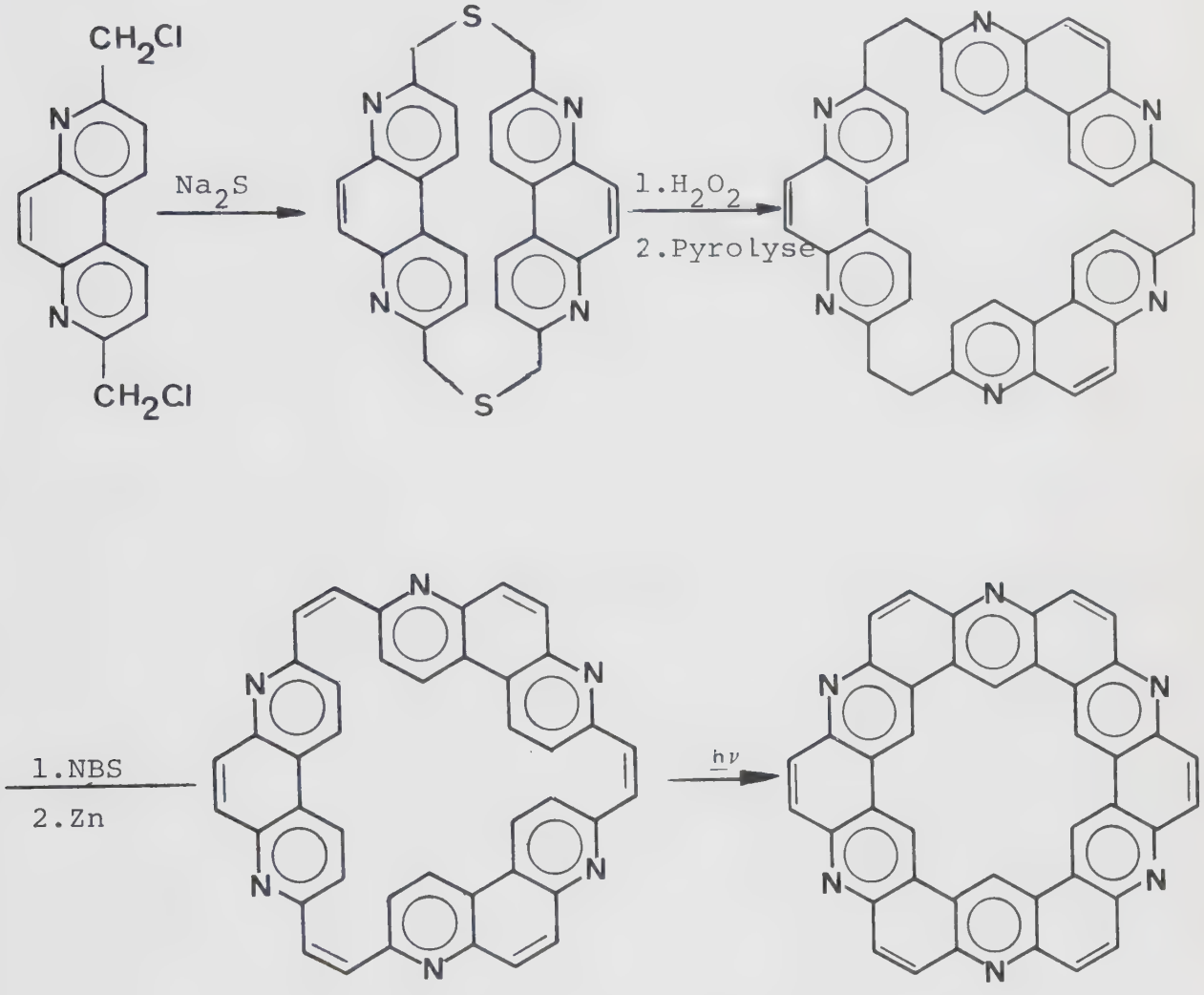


Fig. 83

IV. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Bemerkungen

Die Smp. wurden auf einem KOFLER-Block bestimmt und sind unkorrigiert. Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein VARIAN HA-100-Gerät, zur Aufnahme der Massenspektren ein ATLAS-Massenspektrometer CH4 mit Ofenionenquelle und SEV-Ionenauffänger. Bei den photochemischen Versuchen wurde ein HANOVIA 1L P.C.R. mit Quecksilbermitteldrucklampe eingesetzt. Die Elementaranalysen verdanken wir den mikroanalytischen Laboratorien der CIBA-GEIGY AG, Basel.

2. Modellversuch

2.1 2,7-Di-methyl-9,10-dihydrophenanthren-ω,ω'-bis(triphenylphosphoniumchlorid) (II)

1,55 g 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren werden in 50 ml Dimethylformamid zehn Stunden mit 3,4 g Triphenylphosphin unter Rückfluss gekocht. Nach Filtrieren der heissen Lösung wird diese auf 10 ml eingeengt und nochmals filtriert. Die kombinierten Niederschläge werden in heissem CH_2Cl_2 gelöst und mit n-Hexan bis zu leichter Trübung versetzt. Beim Stehenlassen fällt II in weissen, hygroskopischen, rhombischen Kristallen aus (Smp. > 300° C). Die Ausbeute beträgt 3,6 g (entspr. 80,5 %).

$C_{52}H_{44}Cl_2P_2$ (801,78) Ber. P 7,73 Cl 8,84 Gef. P 7,6 Cl 9,0

2.2 2,7-Di-styryl-9,10-dihydrophenanthren (III)

4 g (5 mMol) II werden in 150 ml Aether gelöst und mit 10 mMol Phenyllithium (16,8 %ige Lösung in Benzol/Aether 70/30 %) ver-

setzt. Die Lösung wird bei 20° C drei Stunden gerührt und färbt sich dabei violett. 1,1 g Benzaldehyd in 50 ml Aether gelöst, werden dann zugetropft, wobei die Lösung nach gelb umschlägt. Nach acht Stunden Kochen unter Rückfluss wird filtriert. Der Rückstand wird mehrmals mit einem Aether/Wasser-Gemisch extrahiert. Die Aetherphasen werden getrocknet und anschliessend wird der Aether durch Destillation entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt (2,25 g) kann durch Säulenchromatographie aufgetrennt werden.

Säule : Füllhöhe 17 cm, Durchmesser 4 cm. Gefüllt mit 150 g Alox II.

Substanz : 1,89 g in CH_2Cl_2 gelöst und an 10 g Alox II adsorbiert.

Eluiermittel: CH_2Cl_2

Fraktion	ml	mg	Aussehen	DS-Befund
1	100	-	-	-
2	100	493	gelb, in Lösung stark fluoreszierend	III
3	100	186		
4	100	9		
5	100	3		
6	100	3		
7	100	3		
8	100	15	gelb, nadelförmige Kristalle	$Ø_3PO$ + III
9	100	83	weisse Nadeln	$Ø_3PO$
10-15	900	836		$Ø_3PO$

Die Fraktionen 2 und 3 werden aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausbeute 679 mg III (entspr. 38 %). Smp. 271° C. Die Struktur

ist durch MS-, NMR-, UV-, IR-Spektren und Analyse belegt.

$C_{30}H_{24}$ (384,49) Ber. C 93,71 H 6,29 Gef. C 93,8 H 6,4

MS-, UV-, IR- und NMR-Spektren vgl. Kap. 3.1.

2.3 6,7-Dihydro-1.2,11.12-dibenzopentaphen (VI)

220 mg III und 320 mg J_2 (ca. 10 % Ueberschuss) werden in einem Liter Cyclohexan gelöst. Die Lösung ($5 \cdot 10^{-4}$ molar) wird 17 Stunden bei 20° C mit einer Quecksilbermitteldrucklampe HANOVIA unter N_2 bestrahlt. Das Cyclohexan wird durch Destillation entfernt, und das Rohprodukt aus Aethanol umkristallisiert. Die Struktur ist durch MS- und UV-Spektroskopie belegt (vgl. Kap. 3.2).

3. Versuche in der [12]Coronaphenreihe

3.1 2,7-Di-chlormethyl-phenanthren (IX)

In einem Rundkolben werden 277 mg (1 mMol) 2,7-Dichlormethyl-9,10-dihydrophenanthren (I) in 30 ml frisch destilliertem CCl_4 gelöst. Man gibt dazu 186 mg (1,05 mMol) frisch kristallisiertes und getrocknetes NBS und eine Spatelspitze Dibenzoylperoxid und erhitzt auf dem Wasserbad ca. drei Std. am Rückfluss. Anschliessend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über eine Kieselgelsäule mit CH_2Cl_2 chromatographiert.

Säule : Füllhöhe 60 cm, Durchmesser 4 cm. Gefüllt mit 300 g Kieselgel 0,05-0,2 mm.
Substanz : Rohprodukt wird in CH_2Cl_2 gelöst aufgetragen.
Eluiermittel: CH_2Cl_2

Fraktion	ml	mg	Aussehen	DS-Befund
1	250	-	-	-
2	100	10	gelblich	IX
3	100	240	weiss	IX
4	100	15	weiss	IX
5	100	-	-	-

Das Rohprodukt (265 mg) erscheint zwischen 300 und 700 ml Durchlauf des Elutionsmittels. 2,7-Di-chlormethylphenanthren wird aus EtOH in Nadeln vom Smp. 164° erhalten. Seine Struktur wurde durch MS, NMR und Analyse belegt (vgl. Kap. 4.1).

$C_{16}H_{12}Cl_2$ (275,19) Ber. C 69,83 H 4,40 % Gef. C 69,5 H 4,6 %

3.2 2,7-Di-jodmethyl-9,10-dihydrophenanthren (X)

In eine zum Sieden erhitzte Lösung von 15 g NaJ in 250 ml Aceton wird während 3 1/2 Std. langsam unter Rühren eine Lösung von 5,12 g I in 200 ml Aceton getropft. NaCl scheidet sich dabei als weisser Niederschlag ab. Nach weiterem einstündigem Kochen wird die Lösung heiss filtriert und auf 150 ml eingeengt. Beim Stehen kristallisieren 4,7 g (55,4 % d.Th.) 2,7-Di-jodmethyl-9,10-dihydrophenanthren in langen gelben Nadeln vom Smp. 167°. Die Struktur ist durch MS, IR, NMR und Analyse belegt (vgl. Kap. 4.1).

$C_{16}H_{14}J_2$ (460,10) Ber. C 41,77 H 3,07 J 55,16 %

Gef. C 41,6 H 3,0 J 55,3 %

3.3 2,7-Di-brommethyl-phenanthren (XI)

Eine Lösung von 460 mg (1 mMol) 2,7-Di-jodmethyl-9,10-dihydrophenanthren in 30 ml frisch destilliertem CCl_4 wird mit 558 mg (3,15 mMol) frisch kristallisiertem Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid versetzt. Das Gemisch wird 16 Stunden auf einem Wasserbad unter Rückfluss gekocht (Jodabspaltung an der Rotfärbung der Lösung erkennbar). Anschliessend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über eine Kieselgelsäule chromatographiert.

Säule : Füllhöhe 88 cm, Durchmesser 4 cm. Gefüllt mit 450 g Kieselgel 0,05-0,2 mm.
Substanz : Rohprodukt in CH_2Cl_2 gelöst aufgetragen
Eluiermittel: CH_2Cl_2

Fraktion	ml	mg	Aussehen	DS-Befund
1	500	37	gelblich, ölig	-
2	350	14	gelb	-
3	400	201	weiss	XI
4	100	9	weiss	XI
5	500	78	weiss	XI
6	500	2	-	-

Das Rohprodukt erscheint nach Durchfluss von 800 ml. 2,7-Di-brommethyl-phenanthren wird aus Aethanol in weissen Nadeln vom Smp. 177-185° erhalten (Ausbeute 201 mg, entspr. 55 %). Die Struktur wird durch MS, NMR und Analyse belegt (vgl. Kap. 4.1).

$C_{16}H_{12}Br_2$ (364,08) Ber. C 52,78 H 3,32 % Gef. C 52,88 H 3,43 %

3.4 [2³](2,7)-Hexahydrophenanthrenophan (XIII)

Es wurde mehrmals XIII auf dem von R.PAIONI[3] beschriebenen Weg synthetisiert.

3.5 [2³](2,7)Phenanthrenophan (XV)

In 7 ml Triäthylenglykol (wasserfrei) werden 50 mg Hexahydro-[2³](2,7)phenanthrenophan mit 75 mg Pd/C (30-proz.) 20 Stunden im Metallbad auf 270° erhitzt. Das Gemisch wird mit Benzol verdünnt und vom Katalysator abfiltriert. Die Benzollösung wird nach Waschen mit H_2O und Trocknen durch Destillation vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit präparativer Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Fliessmittel: Hexan 95 %, Essigester 5 %) gereinigt und aus CH_2Cl_2/CH_3OH kristallisiert. Man erhält 44 mg (88 %) Kristalle, deren MS, NMR und Smp. (270-274°) mit den früher[3] angegebenen Daten dieser Verbindung übereinstimmen.

3.6 Hexabrom-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan (XVI)

Aus einer Vielfalt von Versuchen, bei denen Konzentration und Menge an NBS variiert wurden, soll hier ein typischer Ansatz beschrieben werden, bei welchem, neben der Dehydrierung, reproduzierbare Analysenwerte für den berechneten Bromgehalt erreicht werden können.

55 mg Hexahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan (XIII) werden während 3 1/4 Stunden mit 170 mg NBS (= 9 Aequivalente + 20 %) und einer Spur Dibenzoylperoxid in 50 ml CCl_4 am Rückfluss gekocht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird das gelbe Rohprodukt an Kieselgel chromatographiert.

Säule : 100 cm Länge und 4 cm Durchmesser. Gefüllt mit 250 g Kieselgel.

Substanz : Rohprodukt in CH_2Cl_2 gelöst aufgetragen.

Eluiermittel: CH_2Cl_2

Fraktion	ml	mg	Aussehen
1	200	-	-
2	200	80	ölig, w.f., gelblich
3	200	Spuren	ölig

Fraktion 2 wird in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mit CH_3OH in der Hitze langsam gefällt. Abfiltrieren, Waschen mit Methanol und Trocknen (HV/50° C) gibt 55 mg blassgelbe mikroskopische Prismen. Smp. 215-220° C (Zers.)

$C_{48}H_{30}Br_6$ Ber. Br 44,14 % 1086,82 Gef. Br 44,1/44,4/43,9 %

3.7 [2³](2,7)Phenanthrenophan-trien (XVII)

286 mg Hexabromphenanthrenophan XVI werden in siedendem Dimethylformamid mit Zinkstaub im Ueberschuss 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abfiltrieren des Zinkstaubs wird das Dimethylformamid schonend unter 12 Torr abdestilliert. Der Rückstand wird mit 10-proz. HCl aufgekocht, abfiltriert und getrocknet. Dann wird er entweder in mehreren Portionen mit Cyclohexan extrahiert oder bei 300°/-10^{-4} Torr sublimiert. Ausbeute 186 mg (65 %) reines XVII. Die Struktur ist durch NMR-, UV-, IR- und Massenspektrum gesichert (vgl. Kap. 4.4).

3.8 Phenanthreno-[10]coronaphen (XIX)

140 mg XVII und 200 mg J_2 (15 % Ueberschuss) werden in 1 Liter Cyclohexan gelöst. Die Lösung wird sechs Stunden bei 20° C mit einer Quecksilbermitteldrucklampe HANOVIA unter N_2 bestrahlt und anschliessend zentrifugiert. Dabei isoliert man 33 mg eines

hochschmelzenden ($>500^{\circ}$ C) olivefarbenen Pulvers. Das Rohprodukt wird bei ca. 10^{-4} Torr und 400° C sublimiert. Spuren von Ausgangsmaterial können durch Extraktion des Sublimats mit CH_2Cl_2 abgetrennt werden. Der Extraktionsrückstand (ca. 5 mg) besteht nach MS- und NMR-Spektroskopie vorwiegend aus XIX (vgl. Kap. 4.5).

4. 4,7-Phenanthroline

4.1 3,8-Dimethyl-4,7-phenanthrolin (XXIII)

140 g (1,14 Mol) Nitrobenzol werden mit 61,5 g Monohydrat (ca. 99 % H_2SO_4) auf 85° C erwärmt. Bei dieser Temperatur ($85-95^{\circ}$ C) tropft man 168 g 65%iges Oleum zu. Anschliessend wird das Gemisch 9 Stunden bei $100-105^{\circ}$ C nachgerührt. Durch Zugabe von 120 g Eis/ 51 g 97%ige H_2SO_4 in das abgekühlte Reaktionsgemisch erhält man eine Lösung von 3-Nitro-benzolsulfonsäure in ca. 85%iger Schwefelsäure.

In das erkaltete und erstarrte Reaktionsgemisch trägt man nun 35 g p-Phenylendiamin ein, steigert die Temperatur auf $125-135^{\circ}$C und tropft vorsichtig 106 g Crotonaldehyd zu (exotherme Reaktion, Schaumbildung). Nach weiteren 20 Stunden Verrühren bei der gleichen Temperatur ist die Reaktion abgeschlossen und das Gemisch kann auf 4 kg Eis/Wasser ausgetragen werden. Die Lösung wird mit Ammoniak alkalisch gestellt. Nach etwa 12 Stunden Rühren bei Zimmertemperatur wird die frei Base abfiltriert. Der Niederschlag kann in 500 ml 20%iger HCl gelöst, und mit 115 g $ZnCl_2$ als Doppelsalz ausgefällt werden. Dieses wird anschliessend in 250 ml heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak alkalisch gesetzt und der dabei entstehende Niederschlag abfiltriert. 3,8-Dimethyl-4,7-phenanthrolin wird aus Benzol bei Gegenwart von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält 16,9 g XXIII (entspr. 24 %) in Form weisser Kristalle vom Smp. 180° C. Die

Struktur ist durch Analyse, MS- und NMR-Spektroskopie belegt (vgl. Kap. 5.2.1).

$C_{14}H_{12}N_2$ (208,25) Ber. C 80,74 H 5,81 N 13,45
Gef. C 80,7 H 5,8 N 13,2

4.2 3,8-Dimethyl-4,7-phenanthrolin-di-N-oxid (XXVI)

Zu einer Lösung von 15 g XXIII in 1,2 lt Eisessig tropft man bei 70-80° C 25 ml H_2O_2 (34 %). Nach 3 Stunden erfolgt eine erneute Zugabe von 15 ml H_2O_2, wonach die Temperatur weitere 9 Stunden gehalten wird. Der Eisessig wird durch Destillation entfernt, der Rückstand mit Wasser versetzt und eingeengt. Das Rohprodukt wird in Chloroform gelöst, die $CHCl_3$-Lösung mit Sodalösung und Wasser ausgeschüttelt und eingeengt. Umkristallisation aus Benzol liefert 8,6 g XXVI (entspr. 50 %), das sich oberhalb 270° zu zersetzen beginnt.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ (240,25) Ber. C 69,99 H 5,03 N 11,66
Gef. C 69,80 H 5,06 N 11,75

4.3 3,8-Di-acetoxymethyl-4,7-phenanthrolin (XXVII)

37,75 g XXVI werden in 2,4 lt Essigsäureanhydrid während 6 Stunden auf 95-100° C erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Essigsäureanhydrids wird das Rohprodukt zweimal aus Aethanol bei Gegenwart von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält 21,2 g (entspr. 43 %) Kristalle vom Smp. 184° C. Die Struktur ist durch Analyse, MS- und NMR-Spektren belegt.

$C_{18}H_{16}N_2O_4$ (324,32) Ber. C 66,66 H 4,97 N 8,64
Gef. C 66,6 H 5,1 N 8,7

4.4 3,8-Di-hydroximethyl-4,7-phenanthrolin (XXVIII)

15 g XXVII werden in 300 ml konzentrierter HCl während 10 Stunden gekocht. Die abgekühlte Lösung wird mit 30%iger NaOH neutralisiert und der entstehende Niederschlag abfiltriert. Umkristallisieren aus Aethanol/Wasser 2:1 mit Aktivkohle ergibt 9,1 g XXVIII(entspr. 83 %) vom Smp.200/z.Die Struktur ist durch Analyse, MS- und NMR-Spektren belegt (vgl. Kap. 5.2.3)

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ (240,25) Ber. C 69,99 H 5,03 N 11,66
Gef. C 69,8 H 5,0 N 11,7

5. Aufbau des Makrocyclus über eine Disulfonpyrolyse

5.1 6.7.19.20-Tetrahydro-2.15-dithia-[3²](2,7)phenanthrenophan (XXXIII)

Aus zwei Tropftrichtern werden gleichzeitig eine Lösung von 13,85 g 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren in 250 ml Benzol und eine Lösung von 12 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ in 250 ml 90%igem wässrigem Aethanol langsam in 1000 ml siedendes Aethanol eingetropft. Weitere 12 Stunden wird die Lösung unter Rückfluss gekocht und anschliessend das Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Anschliessend wird der Rückstand mit siedendem $CHCl_3$ im Heissextraktor extrahiert. Die aus der Chloroformlösung gewonnenen 8,9 g Rohprodukt werden durch Säulenchromatographie gereinigt.

Säule : Füllhöhe 44 cm, Durchmesser 4 cm, gefüllt mit 500 g Alox II

Substanz : 100 g Rohprodukt werden an 50 g Alox II adsorbiert

Eluiermittel: Benzol

Fraktion	ml	mg	mg/ml	Aussehen	DS-Befund
1	400	-	-	-	-
2	340	73	21	gelblich	-
3	420	562	134	weiss	XXXIII
4	380	495	130	weiss	XXXIII
5	510	328	64	weiss	XXXIII
6	400	159	40	weiss	XXXIII
7	470	156	33	weiss	XXXIII
8	340	87	26	weiss	XXXIII
9	320	73	23	weiss	XXXIII
10	320	61	19	weiss	XXXIII
11	620	103	17	weiss	XXXIII
12	1000	150	15	weiss	XXXIII

Die Ausbeute an XXXIII beträgt 2,33 g (entspr. 20 %). Umkristallisation aus Benzol bei Gegenwart von Aktivkohle liefert ein weisses Pulver vom Smp. 305-310° (Zers.). Die Struktur ist durch Analyse und Massenspektrum belegt (vgl. Kap. 5.4.2).

$C_{32}H_{28}S_2$ (476,70) Ber. C 80,63 H 5,92 S 13,45
Gef. C 80,7 H 5,9 S 13,2

5.2 6.7.19.20-Tetrahydro-2.15-dithia-[3²]phenanthrenophan-bis-(S-dioxid) (XXXIV)

150 mg XXXIII werden in 500 ml Xylol/Eisessig (1:1) gelöst und mit 7,5 ml H_2O_2 (34 %) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden auf 80° C erwärmt. Anschliessend wird das Lösungsmittel durch Destillation entfernt, der Niederschlag in 200 ml Methanol aufgenommen und das Methanol ebenfalls wegdestilliert. Als Rück-

stand erhält man 153 mg (entspr. 94 %) eines mikrokristallinen weissen Pulvers vom Smp. > 400° C. Die Struktur ist durch Analyse und Massenspektrum belegt (vgl. Kap. 5.4.3).

$C_{32}H_{28}S_2O_4$ (540,70)	Ber.	C 71,08	H 5,22	S 11,86
	Gef.	C 70,8	H 5,4	S 10,8

5.3 Pyrolyse von 6.7.19.20-Tetrahydro-2.15-dithia-[3²](2,7)phenanthrenophan-bis-(S-dioxid) (XXXIV)

334 mg XXXIV werden in einem Sublimationsrohr während 19 Stunden auf 350° C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in einem Heissextraktor mit siedendem Benzol extrahiert. Nach Abdestillieren des Benzols erhält man 150 mg eines Rohproduktes, das durch Säulenchromatographie weiter aufgetrennt wird.

Säule	:	Gefüllt mit 13 g Alox II
Substanz	:	150 mg Rohprodukt an 1,5 g Alox II adsorbiert
Eluiermittel:		Fraktionen 1-7 n-Hexan
		Fraktionen 8-12 n-Hexan/Essigester 99:1
		Fraktionen 13-14 n-Hexan/Essigester 98:2
		Fraktionen 15-16 n-Hexan/Essigester 95:5
		Fraktionen 17-19 CH_2Cl_2

Fraktion	ml	mg	MS-Befund	DS-Befund
1	25	-	-	-
2	130	21	XXXV	XXXV
3				
4				
5	1470	23	XXXV (wenig)	
6			XXXVa	
7				
8	120	12	XXXVI und XXXVIa	XXXVI
9	100	9	XIII (wenig XXVIa)	XIII
10	150	3	XIIIa,XIIIb,XXXVIa	
11	300	2		
12	500	2		
13	300	1		
14	600	1		
15	400	1		
16	300	1		
17	55	12	XIII,XIIIa,XIIIb + Monosulfone	
18	220	-		
19	260	-		

Zu den Strukturformeln vergleiche Kapitel 5.
Die Strukturen XXXV, XXXVI und XIII sind nach Smp., Massenspektrum und DC-Befund mit Referenzpräparaten (Diss. R. Paioni) identisch. Entscheidend für diese Versuchsreihe ist, dass das Rohprodukt ca. 6 % der Verbindung XIII enthält.

V. ZUSAMMENFASSUNG

1. Durch HMO-Berechnungen werden die energetischen und sterischen Verhältnisse in [12]Coronaphen abgeschätzt und daraus Schlüsse auf die π-System-Wechselwirkung gezogen.

2. Der experimentelle Teil bildet einen Beitrag zur Synthese des noch unbekannten [12]Coronaphens. Diese Arbeit führte zu nachfolgenden Resultaten:

2.1 Bei einem eingehenden Studium der NBS-Dehydrierung von 9,10-Dihydro-phenanthrenen werden bequeme Synthesewege für 2,7-Di-chlormethyl-phenanthren, 2,7-Di-brommethyl-phenanthren und Hexabrom- [2^3](2,7)phenanthrenophan gefunden.

2.2 Hexahydro-[2^3](2,7)phenanthrenophan kann mit hoher Ausbeute zu [2^3](2,7) Phenanthrenophan dehydriert werden.

2.3 In der Sulfonpyrolyse wird ein neuer Weg in die [2^n](2,7) Phenanthrenophanreihe aufgezeigt.

2.4 Die photochemische Cyclodehydrierung von [2^3](2,7) Phenanthrenophan-trien führt zu einer Verbindung mit der Massenzahl m/e 598, welcher mit grosser Wahrscheinlichkeit die Struktur eines Phenanthreno-[10]coronaphens zugeordnet werden kann. Das gleiche Produkt entsteht auch bei der Photocyclisierung von [2^6] Metacyclophan-hexaen.

2.5 In einem Modellversuch wird das über eine Wittig-Reaktion dargestellte 2,7-Di-styryl-9,10-dihydrophenanthren photochemisch zu einem Dihydro-dibenzo-pentaphen cyclodehydriert.

2.6 Im Rahmen einer projektierten Synthese von Hexa-aza-[12]coronaphen werden Vorversuche durchgeführt. 3,8-Dichlormethyl-4,7-phenanthrolin wird als Chlorhydrat - ausgehend von p-Phenylendiamin - in einer fünfstufigen Synthese aufgebaut.

2.7 Strukturbeweise für die neuen Verbindungen werden hauptsächlich mit Hilfe spektroskopischer Daten (UV, IR, NMR, MS) durchgeführt. Der stereochemische Ablauf einiger Reaktionen wird im Zusammenhang mit den Woodward-Hoffmann-Regeln und der HMO-Theorie diskutiert.

VI LITERATURVERZEICHNIS

1) R.Peter & W.Jenny, Helv. 49, 2123 (1966)
R. Peter, Coronaphene, Diss. Univ. Basel 1966
2) K. Burri & W. Jenny, Helv. 5o, 1978 (1967)
K. Burri & W. Jenny, Helv. 5o, 2542 (1967)
K. Burri, Synthese höherer Ringsysteme, Diss. Univ. Bern (1968)
3) R. Paioni & W. Jenny, Helv. 52, 2o41 (1969)
R. Paioni & W. Jenny, Helv. 53, 141 (197o)
4) E. Heilbronner & H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1968
5) F. Sondheimer, Pure Appl. Chemistry 7, 363 (1963)
6) R. Paioni, Grosse carbocyclische Systeme, Diss. Univ. Bern (1969)
7) J. Bregmann, F.L. Hirshfeld et al., Acta Cryst. 19, 227 & 235 (1965)
8) G. Ege & H. Fischer, Tetrahedron 23, 149 (1967)
9) L.M. Jackmann, F. Sondheimer et. al., J. Amer. chem. Soc. 84, 43o7 (1962)
1o) F. Vögtle & H.A. Staab, Chem. Ber. 1o1, 27o9 (1968)
11) H. Bräunlig, F. Binnig & H.A. Staab, Chem. Ber. 1oo, 88o (1967)
12) H. Holzrichter, Makrocyclen mit überbrückten Pyridinringen, Diss. Univ. Bern (1969)
13) J. Reiner, Untersuchungen an polycyclischen Systemen, Diss. Univ. Bern (197o)

14) G. Adam, Z. für Chemie 18, 441 (1968)
15) A. Smakula, Z. physikal. Chem. (Abt. B) 25, 9o (1934)
16) R.E. Buckles, J. Amer. chem. Soc. 77, 1o4o (1955)
17) R. Srinivasan & I.C. Powers, J. chem. Physics 39, 58o (1963)
18) N.D. Zellinski & J.N. Titz, Ber. deutsch. Chem. Ges. 62, 2869 (1929)
19) R. Hoffmann & W. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 87, 2o46 (1965)
2o) R. Hoffmann & R.B. Woodward, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim 197o
21) D. Seebach, Fortschr. d. chem. Forschung 11, 177 (1967)
22) E. Heilbronner & H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1968
23) M. Scholz, F. Dietz & M. Mühlstädt, Z. für Chemie 7, 329 (1967)
24) F.B. Mallory, C.S. Wood & J.T. Gordon, J. Amer. chem. Soc. 86, 3o94 (1964)
25) F.B. Mallory et al., J. Amer. chem. Soc. 84, 4361 (1962)
26) F.B. Mallory, J.T. Gordon & C.S. Wood, J. Amer. chem. Soc. 85, 828 (1963)
27) S. Malkin & E. Fischer, J. phys. chem. 68, 1153 (1964)
28) K.A. Muszkat & E. Fischer, J. chem. Soc. (B) 1967, 662
29) H. Stegemeyer, Z. Naturforsch. 17b, 153 (1962)

30) G.S. Hammond et al., J. Amer. chem. Soc. 86, 3197 (1964)
31) H. Güsten & L. Klasinc, Tetrahedron letters 1968, 3097
32) G.S. Hammond et. al., J. Amer. chem. Soc. 86, 3197 (1964)
33) R.B. Williams, J. Amer. chem. Soc. 64, 1395 (1942)
34) W.R.Moore, D.D. Morgan & F.R. Sternitz, J. Amer. chem. Soc. 85, 829 (1963)
35) C.S. Foster, Theoret. chim. Acta 5, 81 (1966)
36) R.G. Parr, Quantum Theorie of Molecular Electronic Structure, Benjamin, New York 1963
37) R. Pariser & R.G. Parr, J. chem. Phys. 21, 466 (1953)
38) Th.D. Doyle et al., J. Amer.chem. Soc. 92, 6371 (1970)
39) P. Hugelshofer, J. Kalroda & K. Schaffner, Helv. 43, 1322 (1960)
40) A. Stobbe, Ber. 47,2701 (1914)
41) H.M. Rosenberg et al., J. org. Chemistry, 34, 471 (1969)
42) G. Ciamician & P. Silber, Ber. 35, 4129 (1902)
43) J.D. Fulton & J.D. Dunitz, Nature 160, 161 (1947)
44) Dufraisse & Gérard, Bull. Soc. chim. France (5) 4, 2052 (1937)
45) N. Sugiyama et al., Bull. chem. Soc. Japan 42 (5), 1377 (1969)
46) W. Jenny & K. Burri, Privatmitteilung
47) G. Wittig & G. Geissler, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953)
48) M. Schlosser & K.F. Christmann, Liebigs Ann. Chem. 708, 1 (1967)
49) L. Jackman, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
50) High-resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra-Catalog (I), Varian Associates. California: Palo Alto
51) H. Güsten & M. Salzwedel, Tetrahedron 23, 173 und 187 (1967)
52) Pl. A. Plattner, Angew. Chem. 55, 131 (1942)
53) R.A. Barnes, J. Amer. chem. Soc.70, 145 (1948); G.R. Buckwalter, ibid. 73, 3858 (1951). Vgl. auch M. Mousseron & R. Jacquier, Bull. Soc. chim. France, Mém. 18, 106 (1951)
54) W. Jenny & R. Paioni, Chimica 23, 41 (1969)
55) Ng. Ph. Buu-Hoi, Liebigs Ann. Chem. 556, 1 (1944)
56) M. Haenel & H.A. Staat, Tetrahedron Letters 41, 3585 (1970)
57) H. Budzikiewicz & S.E. Drewes, Liebigs Ann. Chem. 716, 222 (1968); Shigeo Ukai, Kazuo Hirose, Akira Tatematsu und Toshio Goto, Tetrahedron Letters 1967, No. 49, 499
58) C.S. Wood & F.B. Mallory, J. org. Chemistry 29, 3373 (1964)
59) R.E. Doolittle & C.K. Bradsher, J. org. Chemistry 31, 2616 (1966)
60) W. Carruthers & M.N.M. Stewart, J. chem. Soc. 1965 , 6221
61) A. Streitwieser. Molecular orbital theory for organic chemists, John Wiley & Sons, New York 1961
62) M. Scholz, F. Dretz & M. Mühlstädt, Tetrahedron letters 1967, Nr. 7, 665
63) F. Dietz & M. Scholz, Tetrahedron 24, 6845 (1968).

64) D.D. Morgan, S.W. Horgan & M. Orchin, Tetrahedron Letters 1970, No. 49, 4347
65) W.H. Laarhoven, Th.J.H.M. Cuppen und R.J.F. Nivard, Rec. Trav. Chim. 87, 687 (1968)
66) W.H. Laarhoven, Th.J.H.M. Cuppen und R.J.F. Nivard, Tetrahedron 26, 1069 (1970)
67) W.H. Laarhoven, Th.J.H.M. Cuppen und R.J.F. Nivard, Tetrahedron 26, 4865 (1970)
68) Y. Gaioni, A. Melera, F. Sondheimer & R. Wolovsky, Proc. Chem. Soc. 1964, 397
69) M.A. Kunz, G. Kochendoerfer & K. Köberle, DRP. 567'273 (18. Juli 1931)
70) W. Baker, K.M. Buggle, J.F.W. Mc Omie & D.A.M. Watkins, J. chem. Soc. (London) 1958, 3594
71) O.H. Bullit, J.T. Maynard, J. Amer. chem. Soc. 76, 1370 (1954)
72) S.Oae, T. Kitao, Y. Kitaoka, J. Amer. chem. Soc. 84, 3359 (1962)
73) S.Oae, T. Tamagaki et. al., Tetrahedron 26, 4051 (1970)
74) R. Bodalski, A.R. Katritzky, J. chem. Soc. B 1968, 831
75) F. Voegtle & G. Schneider, Chem. Ber. 102, 2677 (1969)
F. Voegtle, Liebigs Ann. Chem. 735 193 (1970)
76) F. Voegtle et al., Liebigs Ann. Chem. 734, 104 (1970)
77) M. Haenel & H.A. Staat, Tetrahedron Letters 1970, No. 41, 3585

C U R R I C U L U M V I T A E

Am 2. April 1944 wurde ich in Thun als Sohn des Peter und der Hedwig Baumgartner-Fankhauser geboren. In Aarau absolvierte ich die Primar-, in Fribourg und Chur die Gymnasialschulen, um im Sommer 1963 die Maturitätsprüfung Typus B zu bestehen. Die Gymnasialzeit wurde unterbrochen durch einen einjährigen Amerikaaufenthalt (1959/60, Columbus, Georgia).

In den Jahren 1963-1968 studierte ich an der Universität Basel unter der Leitung der Professoren Erlenmeyer, Fallab, Tamm und Grob Chemie mit den Nebenfächern Physik, Mathematik und Mineralogie. Das Grundstudium schloss ich im Herbst 1968 mit dem Diplomexamen in organischer, anorganischer und physikalischer Chemie ab. Neben der Chemie beschäftigte ich mich an der Universität Basel (Prof. Dr. Hill) mit dem Studium der Nationalökonomie, insbesondere der Betriebswirtschaftslehre und der Statistik.

Im Herbst 1968 begann ich unter der Leitung von Prof. Dr. W. Jenny an der Universität Bern mit der Bearbeitung der vorliegenden Dissertation. Der experimentelle Teil wurde im Februar 1971 abgeschlossen.